

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-337772

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B 2 9 C 49/64		B 2 9 C 49/64
49/00		49/00
49/08		49/08
B 6 5 D 1/09		C 0 8 G 63/06
C 0 8 G 63/06		B 6 5 D 1/00
		C

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

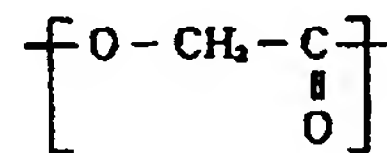
(21)出願番号	特願平9-117531	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成9年(1997)4月21日	(72)発明者	川上 進盟 福島県いわき市植田町根小屋25-13
(31)優先権主張番号	特願平8-139633	(72)発明者	佐藤 宜夫 福島県いわき市岩間町上山80
(32)優先日	平8(1996)5月9日	(72)発明者	星野 満 福島県いわき市錦町中央3-5-9
(33)優先権主張国	日本(J P)	(72)発明者	香山 俊孝 福島県いわき市中岡町4-2-12
(31)優先権主張番号	特願平9-105163	(72)発明者	椎木 善彌 千葉県習志野市鷺沼台1-8-37
(32)優先日	平9(1997)4月8日	(74)代理人	弁理士 西川 繁明
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 延伸ブロー容器及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】炭酸ガス及び酸素に対してハイバリヤー性であり、機械的特性、耐熱性、耐水蒸気透過性などに優れ、かつ、土中崩壊性を示すプラスチック容器を提供する。

【解決手段】下記式



で表される繰り返し単位を含有するポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成される延伸ブロー容器で、該熱可塑性樹脂材料でプリフォームを作製し、該プリフォームをポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g + 70^\circ\text{C}$ 以下で、縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同次または逐次に空気を吹き込み、ブロー比1.5~10の中空容器にブロー成形する製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

# STRETCH BLOW MOLDED CONTAINER AND PRODUCTION PROCESS THEREOF

## FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a stretch blow molded container formed from a thermoplastic resin material comprising polyglycolic acid, and more particularly to a stretch blow molded container (stretched and oriented hollow container) having excellent degradability in soil, high barrier properties (carbon dioxide barrier property and oxygen barrier property), high modulus-high strength, high heat resistance and high water vapor resistance, and a production process thereof. The stretch blow molded container according to the present invention can be used as containers for, for example, carbonated drinks, cooling drinks, seasonings, edible oils, fruit juices, alcoholic drinks, detergents and cosmetics, making good use of the above-described various properties.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

In recent years, increase in plastic waste has become a great social problem. Since many of polymeric materials have hitherto been developed and produced in search of high performance and long-term stability, they are not easily decomposed in a natural environment. Therefore, how to dispose and manage a large quantity of plastic waste which has become useless becomes a social problem on a world-wide scale. Of the plastic waste, hollow containers formed from a variety of synthetic resins, such as polyolefin resins such as polyethylene and polypropylene, polyester resins such as polyethylene terephthalate (PET), and polyvinyl chloride resins become a special problem because they are bulky.

Under the circumstances, biodegradable polymers, which are degraded by natural microorganisms, attract attention as polymeric materials which impose no burden on the environment. The biodegradability can be evaluated by, for example, a degradability test in soil (soil degradability test). Since plastic hollow containers such as PET bottles are required to have, for example, good barrier properties, toughness, heat resistance, melt processability and profitability, however, any plastic hollow container, which fully satisfies these requirements and exhibits biodegradability, has not been yet obtained.

More specifically, hollow containers making use of the conventional biodegradable plastics involve the following problems. For example, hollow containers based on starch are unsatisfactory in water resistance, barrier properties, mechanical properties, heat resistance and mildew resistance and involve a problem that such a plastic material is difficult to melt-process, so that its processing cost becomes high. Hollow containers based on cellulose are unsatisfactory in barrier properties to oxygen and carbon dioxide and mechanical properties and involve a problem that such a plastic material is difficult to melt-process, so that its processing cost becomes high. Hollow containers based on a microorganism-produced polyester are unsatisfactory in barrier properties to oxygen and carbon dioxide and mechanical strength and involve a problem that their production cost is very high. Hollow containers based on a synthetic type polyester such as a polysuccinate (Japanese Patent Application Laid-Open No. 172425/1995) are unsatisfactory in barrier properties to oxygen and carbon dioxide, mechanical strength and heat resistance and involve a problem that succinic acid and butanediol, which are raw materials for the polyester, are considerably expensive.

Hollow containers based on polylactic acid, which is a semi-synthetic type polyester, are unsatisfactory in barrier properties to oxygen and carbon dioxide and mechanical strength. Since L-lactic acid, which is an optically active substance used as a raw material, is required to have a high purity, the hollow containers must be produced through fermentation of a biological process, and there is hence a limit to their production at low cost. Further, since polylactic acid has a high glass transition temperature,  $T_g$ , it also involves a problem that it is difficult to compost under ordinary composting conditions.

Biodegradable containers making use of a lactic acid polymer have recently been proposed (Japanese Patent Application Laid-Open No. 23828/1994). As a specific example thereof, a hollow container based on a lactic acid-polyglycolic acid (weight ratio=50:50) copolymer is disclosed (Example 6). However, the copolymer containing a lactic acid component in such a great amount generally loses crystallizability and becomes an amorphous polymer having a glass transition temperature,  $T_g$  of about 30–50° C., so that the copolymer involves a problem that it is brittle, low in mechanical strength and extremely low in barrier properties to carbon dioxide and oxygen and heat resistance.

A biodegradable bottle for drippings obtained by molding polylactic acid or a copolymer of lactic acid and glycolic acid in accordance with a blow molding process has been proposed (Japanese Patent Application Laid-Open No. 278785/1994). The bottle for drippings is a small-sized hollow container generally having an internal volume of 5 ml or smaller and is used as a small-lot packaging container for edible seasonings such as soy, sauce, drippings for spitchcock and buckwheat noodle, and liquid spices. In this publication, pellets of a lactic acid-glycolic acid copolymer, which are obtained by melting an artificial fibrous cloth for a synthetic absorbent, tissue substitute ("VICRYL MESH", trade name) produced by Johnson & Johnson Medical Co. at about 200° C. in an extruder into a strand and chopping the strand are used as the copolymer of lactic acid and glycolic acid (Example 1). The lactic acid-glycolic acid copolymer used in this example has a melt viscosity as low as about 300 Pa·s (at a shear rate of 100/sec). Therefore, it is difficult to apply such a copolymer to usual extrusion blow molding to mold it due to too hard drawdown of its melt though it can be formed into small containers such as bottles for drippings. This publication describes the fact that blow molding was conducted at a resin temperature of about 175° C. Even when a parison is blow-molded at such a high resin temperature, only a substantially non-oriented, extrusion blow molded container which scarcely undergoes molecular orientation can be obtained. Such a non-oriented, extrusion blow molded container has poor barrier properties and heat resistance. Besides, such hollow containers of medium size (about 25 ml) or greater become insufficient in mechanical properties.

## OBJECTS AND SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to cheaply provide a plastic hollow container, which has high barrier properties to carbon dioxide and oxygen and excellent mechanical properties, heat resistance and resistance to water vapor transmission and exhibits high degradability in soil.

The present inventors have carried out an extensive investigation with a view toward overcoming the above-described problems involved in the prior art. As a result, it has been found that a stretch blow molded container formed

from a thermoplastic resin material comprising polyglycolic acid having specific physical properties exhibits high degradability in soil, has high barrier properties, excellent toughness, heat resistance and resistance to water vapor transmission and sufficient physical properties to replace plastic hollow containers which have heretofore become a problem among plastic waste, and can be produced at a relatively low price.

The polyglycolic acid can be obtained, for example, by heating glycolide (i.e., a dimeric cyclic ester of glycolic acid) in the presence of a catalyst (for example, a cationic catalyst such as a tin organic carboxylate, tin halide or antimony halide), thereby subjecting it to bulk ring-opening polymerization or solution ring-opening polymerization. In order to obtain polyglycolic acid having excellent physical properties, it is preferable to use high-purity glycolide as a monomer. The high-purity glycolide can be obtained with good productivity by a process in which an oligomer of glycolic acid is mixed with a high-boiling polar organic solvent, the mixture is heated under ordinary pressure or reduced pressure to a temperature at which depolymerization of the oligomer occurs, thereby depolymerizing the oligomer in a state that the oligomer forms a solution phase, glycolide formed is distilled out together with the high-boiling polar organic solvent, and the glycolide is recovered from the distillate.

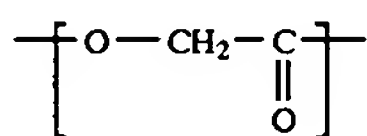
An example of a process for producing a stretch blow molded container from the polyglycolic acid includes a process in which the polyglycolic acid alone or a composition containing the polyglycolic acid is pelletized, the pellets thus obtained are charged into an injection molding machine or extruder to form a preform, and the preform is subjected to stretch blow molding. In the formation of the preform, it is important to injection-mold or extrude the polyglycolic acid or the composition thereof at a resin temperature controlled to the melting point,  $T_m$  of the polyglycolic acid to 255° C. In the blow molding, the preform is stretched at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times and a resin temperature of (the glass transition temperature,  $T_g$  of the polyglycolic acid+70° C.) or lower in a machine direction by means of a stretching rod or the like and simultaneously or successively blown up at a blow-up ratio of 1.5–10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set.

The polyglycolic acid can be industrially mass-produced by using extremely cheap raw materials of CO, H<sub>2</sub>O and CH<sub>2</sub>O or ethylene glycol. Since the stretch blow molded container according to the present invention has high degradability in soil, it scarcely imposes burden on the environment.

The present invention has been led to completion on the basis of these findings.

According to the present invention, there is thus provided a stretch blow molded container formed from a thermoplastic resin material which comprises polyglycolic acid having

(a) a repeating unit represented by the following formula (1):



(b) a melt viscosity,  $\eta^*$  [as measured at a temperature of (the melting point,  $T_m$  of the polymer+20° C.) and a shear rate of 100/sec] of 500–100,000 Pa·s;

(c) a melting point,  $T_m$  of at least 180° C.;

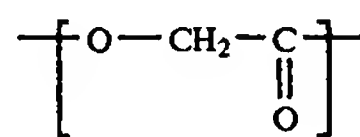
(d) a melt enthalpy,  $\Delta H_m$  of at least 20 J/g; and

(e) a density of at least 1.50 g/cm<sup>3</sup> as measured in an unoriented, crystallized form,

wherein the stretch blow molded container has tensile strength (in a circumferential direction) of at least 100 MPa and a carbon dioxide permeability (as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of 300 cc/m<sup>2</sup> day·atm or smaller at the body sidewall thereof.

According to the present invention, there is also provided a process for producing a stretch blow molded container, comprising the steps of forming or molding a thermoplastic resin material which comprises polyglycolic acid having

(a) a repeating unit represented by the following formula (1):



(1)

(b) a melt viscosity,  $\eta^*$  [as measured at a temperature of (the melting point,  $T_m$  of the polymer+20° C.) and a shear rate of 100/sec] of 500–100,000 Pa·s;

(c) a melting point,  $T_m$  of at least 180° C.;

(d) a melt enthalpy,  $\Delta H_m$  of at least 20 J/g; and

(e) a density of at least 1.50 g/cm<sup>3</sup> as measured in an unoriented, crystallized form, at a resin temperature of from the melting point,  $T_m$  to 255° C. into a preform; stretching the preform at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times and a resin temperature of (the glass transition temperature,  $T_g$  of the polyglycolic acid+70° C.) or lower in a machine direction; simultaneously or successively blowing up the preform at a blow-up ratio of 1.5–10 into a hollow container; and optionally heat setting the thus-obtained hollow container for 1 second to 30 minutes at a temperature ranging from the crystallization temperature,  $T_c$  of the polyglycolic acid to ( $T_m$ +10° C.).

Among the stretch blow molded containers according to the present invention, a stretch blow molded container having a carbon dioxide permeability (as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of 300 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller and an oxygen permeability (as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of 150 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller and/or a water vapor permeability (as measured at a temperature of 40° C. and 90% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of 100 g/m<sup>2</sup>·day or smaller at the body sidewall thereof may replace the conventional hollow containers such as polyester hollow containers, polyvinyl chloride hollow containers, multi-layer polyamide hollow containers and multi-layer ethylene-vinyl alcohol copolymer hollow containers and may be suitable for use as containers for, for example, carbonated drinks, alcoholic drinks, cooling drinks, seasonings and edible oils.

Among the stretch blow molded containers according to the present invention, a stretch blow molded container having a heat shrinkage (as measured at 130° C. for 10 minutes) of at most 30% at the body sidewall thereof may replace the conventional hollow containers of which high heat resistance is required.

Among the stretch blow molded containers according to the present invention, a stretch blow molded container having a tensile modulus (in a circumferential direction) of at least 3.0 GPa at the body sidewall thereof may be



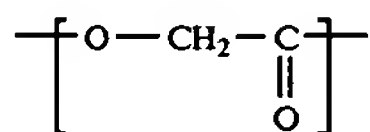
provided as a hollow container reduced in weight per unit area, thereby permitting the provision of a low-cost container. Since the conventional hollow containers formed of a lactic acid polymer use L-lactic acid, which is a high-purity, optically active substance obtained by fermentation of a biological process, there is a limit to reduction in cost even if they are mass-produced. On the other hand, the polyglycolic acid used in the present invention uses glycolide which can be mass-produced as a high-purity product by "a solution-phase depolymerization process" (Japanese Patent Application No. 48000/1996) developed by the present inventors without using any biological process, and so low-cost production is feasible.

#### DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention will hereinafter be described in detail.

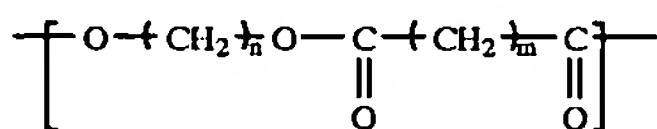
#### Structure of Polymer

The polyglycolic acid useful in the practice of the present invention is a polymer having a repeating unit represented by the following formula (1):

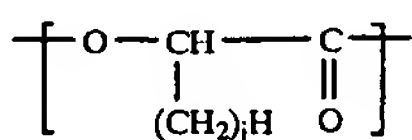


The proportion of the repeating unit represented by the formula (1) in the polymer is generally at least 70 wt. %, preferably at least 80 wt. %, more preferably 90 wt. %. If the proportion of the repeating unit represented by the formula (1) is lower than 70 wt. %, there is a possibility that the crystallizability inherent in the polyglycolic acid may be impaired, and so the barrier properties to oxygen and carbon dioxide, tensile strength, tensile modulus and resistance to heat shrinkage of the resulting stretch blow molded container may be markedly deteriorated.

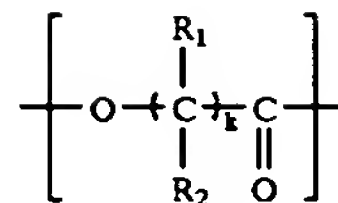
As examples of other repeating units than the repeating unit represented by the formula (1), may be mentioned a repeating unit represented by the following formula (2):



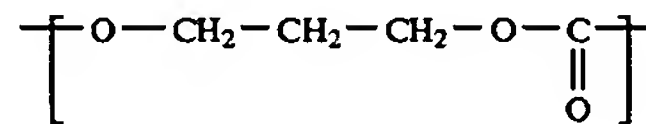
wherein n is 1-10, and m is 0-10, a repeating unit represented by the following formula (3):



wherein j is 1-10, a repeating unit represented by the following formula (4):



wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are independently a hydrogen atom or an alkyl group having 1-10 carbon atoms, and k is 2-10, a repeating unit represented by the following formula (5):



and a repeating unit represented by the following formula (6):



When these repeating units are introduced in a proportion of at least 1 wt. %, the melting point, T<sub>m</sub> of the glycolic acid homopolymer can be lowered. When the melting point, T<sub>m</sub> can be lowered, the processing temperature of the polymer can be lowered, whereby thermal decomposition upon melt processing can be reduced. Besides, the crystallization rate of the polyglycolic acid can also be controlled by the copolymerization to improve its extrudability and stretchability. On the other hand, if the proportion of these repeating units (2) to (6) exceeds 30 wt. %, there is a possibility that the crystallizability inherent in the polyglycolic acid may be impaired.

#### Physical Properties of Polymer

##### <Molecular weight—melt viscosity>

The polyglycolic acid used as a raw material for the stretch blow molded container according to the present invention is a high-molecular weight polymer. The melt viscosity of the polymer can be used as an index to its molecular weight. The polyglycolic acid used in the present invention has a melt viscosity, η\* of 500-100,000 Pa·s, preferably 1,000-50,000 Pa·s, more preferably 1,500-20,000 Pa·s as measured at a temperature of (T<sub>m</sub>+20° C.) (i.e., a temperature corresponding to a usual melt-processing temperature) and a shear rate of 100/sec.

If the melt viscosity, η\* of the polyglycolic acid is lower than 500 Pa·s, there is a possibility that a melt of the polymer may undergo drawdown, difficulties may be encountered upon stretching and orientation, or its degree of crystallinity may be lowered when the polymer is melt-molded into a stretch blow molded container, or the resulting stretch blow molded container may become insufficient in mechanical strength and hence liable to be broken. If the melt viscosity, η\* of the polyglycolic acid exceeds 100,000 Pa·s on the other hand, its melt processing requires a higher temperature, and there is a possibility that the polyglycolic acid may undergo heat deterioration upon the processing at that temperature.

##### <Thermal Properties>

The melting point, T<sub>m</sub> of the polyglycolic acid useful in the practice of the present invention is at least 180° C., preferably at least 200° C., more preferably at least 210° C. The use of the polyglycolic acid having a higher T<sub>m</sub> permits the provision of a stretch blow molded container having excellent barrier properties, mechanical properties and heat resistance. The melt enthalpy, ΔH<sub>m</sub> of the polyglycolic acid used in the present invention is at least 20 J/g, preferably at least 30 J/g, more preferably at least 40 J/g.

Polyglycolic acid having a  $T_m$  lower than 180° C. and/or a  $\Delta H_m$  smaller than 20 J/g is considered to be such that its degree of crystallinity is lowered due to the disorder of its intramolecular chemical structure, and consequently the  $T_m$  and/or  $\Delta H_m$  may be lowered. Accordingly, a stretch blow molded container formed from such a polyglycolic acid has a possibility that the barrier properties may be lowered, or the tensile strength and tensile modulus may be insufficient, and the heat resistance may also be insufficient. The melt crystallization enthalpy,  $\Delta H_{mc}$  of the polyglycolic acid used in the present invention is preferably at least 10 J/g, more preferably at least 20 J/g, most preferably at least 30 J/g.

#### <Density>

The polyglycolic acid used in the present invention has a density of at least 1.50 g/cm<sup>3</sup>, preferably 1.51 g/cm<sup>3</sup>, more preferably 1.52 g/cm<sup>3</sup> as measured in an unoriented, crystallized form. Polyglycolic acid having density lower than 1.50 g/cm<sup>3</sup> is considered to be such that its degree of crystallinity is lowered due to the disorder of its intramolecular chemical structure, and consequently the density may be lowered. Accordingly, a stretch blow molded container formed from such a low-density polyglycolic acid has a possibility that the degree of crystallinity may be low, and the barrier properties, tensile strength, tensile modulus and heat resistance may be insufficient.

#### General Properties of Stretch Blow Molded Container

##### <Degradability in Soil>

The stretch blow molded container according to the present invention is a soil-degradable molded product which scarcely imposes burden on the environment. More specifically, when the stretch blow molded container formed of the polyglycolic acid according to the present invention is buried at the depth of 10 cm under the ground, it is degraded within generally 24 months, preferably 12 months to lose its original form. For example, the conventional hollow containers formed of polylactic acid involve a problem that since the glass transition temperature,  $T_g$  of polylactic acid is too high, it is difficult to compost the hollow containers under ordinary conditions. On the other hand, the stretch blow molded container according to the present invention is formed from the polyglycolic acid the  $T_g$  of which is not very high, so that it is possible to compost it under ordinary conditions.

##### <Transparency>

The stretch blow molded container according to the present invention is substantially colorless and has high transparency and an extremely low haze when an inorganic filler is not added or added in only a small amount.

##### <Tensile Strength>

The stretch blow molded container according to the present invention requires that the molecular chain of the polymer at the body sidewall thereof be sufficiently oriented by stretching upon the stretch blow molding. If the orientation of the molecular chain by stretching is insufficient, the degree of crystallinity of the polymer becomes low upon the stretch blow molding, so that harmful coarse spherulites are formed, and the resulting stretch blow molded container insufficiently develops barrier properties, mechanical properties and heat resistance.

The tensile strength value of the stretch blow molded container at the body sidewall thereof can be used as an index to the degree of stretching and orientation of the stretch blow molded container. According to the present invention, a stretch blow molded container having an internal volume of generally at least about 25 ml, preferably at least about 50 ml can be obtained. The stretch blow molded container according to the present invention has tensile

strength of at least 100 MPa, preferably 150 MPa, more preferably 200 MPa in a circumferential direction (transverse direction) at the body sidewall thereof and hence has a high degree of orientation. If the tensile strength is lower than 100 MPa, the orientation of the molecular chain in the stretch blow molded container becomes insufficient, and so its barrier properties, toughness and heat resistance become insufficient.

In order to obtain a stretch blow molded container having tensile strength (in a circumferential direction) of at least 100 MPa at the body sidewall thereof, it is preferable to blow up a preform formed from the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid at a resin temperature of ( $T_g + 70^\circ$  C.) or lower to stretch and orient the preform in such a manner that a blow-up ratio (a ratio of the diameter of the resulting container to the diameter of the preform) is at least 1.5. If the resin temperature exceeds ( $T_g + 70^\circ$  C.), the motion of the molecular chain in the polymer becomes too hard, and there is hence a possibility that a state of orientation by stretching may be immediately relaxed even when stretch blow molding is conducted, and so the orientation may be extinguished or reduced to a great extent. The blow-up ratio is generally 1.5–10, preferably 1.8–9, more preferably 2.0–8. If the blow-up ratio is lower than 1.5, the orientation of the molecular chain becomes insufficient, so that there is a possibility that the degree of crystallinity of the polymer may be insufficient, and the formation of harmful coarse spherulites may hence be brought, resulting in a stretch blow molded container which cannot exhibit sufficient tensile strength and also has insufficient barrier properties, heat resistance and transparency.

##### <Barrier Properties>

According to the present invention, there can be provided a stretch blow molded container having high oxygen and carbon dioxide barrier properties. The stretch blow molded container according to the present invention has an oxygen permeability (as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of generally 150 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller, preferably 50 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller, more preferably 20 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller at the body sidewall thereof. The stretch blow molded container according to the present invention has a carbon dioxide permeability (as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of generally 300 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller, preferably 100 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller, more preferably 30 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller at the body sidewall thereof. As described above, the present invention can provide a stretch blow molded container having high barrier properties to oxygen and carbon dioxide. The stretch blow molded container according to the present invention has good water vapor resistance as demonstrated by its water vapor permeability (as measured at a temperature of 40° C. and 90% relative humidity; in terms of the thickness of 50  $\mu$ m) of generally 100 g/m<sup>2</sup>·day or smaller, preferably 50 g/m<sup>2</sup>·day or smaller, more preferably 30 g/m<sup>2</sup>·day or smaller at the body sidewall thereof.

The hollow container having such high barrier properties is unrivaled in the conventional soil-degradable hollow containers and belongs to hollow containers having extremely high barrier properties compared with the conventional high-barrier plastic hollow containers (for example, polyester hollow containers, multi-layer extruded polyamide hollow containers, polyvinylidene chloride hollow containers and multi-layer extruded ethylene-vinyl alcohol copolymer hollow containers) which have become a problem among the plastic waste.

The stretch blow molded container according to the present invention retains the high barrier properties even under high-humidity conditions of 80–90% relative humidity (RH). Such barrier properties are unexpected. The stretch blow molded container according to the present invention can replace general-purpose barrier hollow containers such as PET bottles as containers for, for example, carbonated drinks, cooling drinks, seasonings, edible oils, alcoholic drinks and fruit juices as it is or by further providing a water-vaporproof coating or a water-vaporproof laminate layer thereon.

#### <Tensile Modulus>

The stretch blow molded container according to the present invention has high modulus as demonstrated by its tensile modulus (in a circumferential direction) of at least 3.0 GPa, preferably at least 3.5 GPa, more preferably at least 4.0 GPa at the body sidewall thereof. Since the body sidewall of the stretch blow molded container according to the present invention is high in modulus, its stiffness remains high even when its wall thickness is reduced to about a half of that of the conventional hollow containers, so that the container is hard to be deformed even when it is filled with contents. Accordingly, the reduction in wall thickness by virtue of this high modulus brings about an extremely great economical effect.

#### <Heat Shrinkage>

According to the present invention, there can be provided a stretch blow molded container having excellent heat resistance. The heat shrinkage (as measured at 130° C. for 10 minutes) of the stretch blow molded container according to the present invention at the body sidewall thereof is as low as generally at most 30%, preferably at most 20%, more preferably at most 10%. The hollow container having such a low heat shrinkage is suitable for use as a container for food such as seasonings, of which high-temperature sterilization is required. Any hollow container having a heat shrinkage exceeding 30% generally undergoes too great deformation when used at a high temperature of 130° C. or higher, so that problems may be encountered in some cases.

#### Production Process of Stretch Blow Molded Container

##### <Raw Polymer>

The polyglycolic acid used as a raw material of the stretch blow molded containers according to the present invention can be prepared by the following processes.

(1) The polyglycolic acid can be obtained by a process in which glycolide (i.e., 1,4-dioxane-2,5-dione) is heated to a temperature of about 120–250° C. in the presence of a small amount of a catalyst (for example, a cationic catalyst such as a tin organic carboxylate, tin halide or antimony halide), thereby subjecting it to ring-opening polymerization. The ring-opening polymerization is preferably conducted by a bulk polymerization process or solution polymerization process.

(2) The polyglycolic acid can be obtained by a polycondensation process wherein glycolic acid or an alkyl glycolate is heated in the presence or absence of a catalyst, thereby subjecting it to dehydration or dealcoholization.

In order to obtain a glycolic acid copolymer, it is only necessary to copolymerize glycolide, glycolic acid or an alkyl glycolate in accordance with the above process (1) or (2) in suitable combination with, as a comonomer, for example, a cyclic monomer such as ethylene oxalate (i.e., 1,4-dioxane-2,3-dione), lactide, a lactone (for example,  $\beta$ -propiolactone,  $\beta$ -butyrolactone, pivalolactone,  $\gamma$ -butyrolactone,  $\delta$ -valerolactone,  $\beta$ -methyl- $\delta$ -valerolactone or  $\epsilon$ -caprolactone), trimethylene carbonate or 1,3-dioxane; a hydroxycarboxylic acid such as lactic acid,

3-hydroxypropanoic acid, 3-hydroxy-butanoic acid, 4-hydroxybutanoic acid or 6-hydroxycaproic acid or an alkyl ester thereof; a substantially equimolar mixture of an aliphatic diol such as ethylene glycol or 1,4-butanediol and an aliphatic dicarboxylic acid such as succinic acid or adipic acid or an alkyl ester thereof; or two or more compounds thereof. The glycolic acid copolymer may be that obtained by subjecting the polyglycolic acid and another polymer having repeating units selected from among the formulae (2) to (5) to transesterification under heat. Of the above preparation processes, the process (1) is preferred because a higher-molecular weight polyglycolic acid is obtained.

As the glycolide (a dimeric cyclic ester of glycolic acid) used as a monomer in the process (1), glycolide obtained by “a solution-phase depolymerization process” (Japanese Patent Application No. 48000/1996) developed by the present inventors is preferred to that obtained by the conventional sublimation depolymerization process of a glycolic acid oligomer because a high-purity product can be mass-produced at a higher yield. The use of high-purity glycolide as a monomer permits the easy provision of high-molecular weight polyglycolic acid. The solution-phase depolymerization process is performed by (1) heating a mixture containing a glycolic acid oligomer and at least one high-boiling polar organic solvent having a boiling point within a range of 230–450° C. to a temperature, at which the depolymerization of the oligomer takes place, under ordinary pressure or under reduced pressure; (2) dissolving the oligomer in the solvent until a residual rate (volume ratio) of a melt phase of the oligomer reaches 0.5 or lower; (3) further continuing the heating at the same temperature to depolymerize the oligomer; (4) distilling out a dimeric cyclic ester (i.e., glycolide) formed together with the high-boiling polar organic solvent; and (5) recovering glycolide from the distillate.

Examples of the high-boiling polar organic solvent include aromatic carboxylic acid esters, such as bis (alkoxyalkyl) phthalates such as di(2-methoxyethyl) phthalate, alkylene glycol dibenzoates such as diethylene glycol dibenzoate, benzylbutyl phthalate, and dibutyl phthalate; and aromatic phosphoric acid esters such as tricresyl phosphate. The high-boiling polar organic solvent is used in a proportion of generally 0.3–50 times (weight ratio) to the oligomer. Polypropylene glycol, polyethylene glycol, tetraethylene glycol or the like may be used as a solubilizing agent for the oligomer in combination with the high-boiling polar organic solvent as needed. The depolymerization of the glycolic acid oligomer is generally conducted at 230° C. or higher, preferably 230–320° C. Although the depolymerization is performed under atmospheric pressure or reduced pressure, it is preferable to heat the oligomer under reduced pressure of 0.1–90.0 kPa (1–900 mbar) to depolymerize it.

##### <Thermoplastic Resin Material>

In the present invention, the thermoplastic resin material comprising the specific polyglycolic acid described above is used as a raw material for the stretch blow molded containers. A neat resin of the polyglycolic acid can be used as the thermoplastic resin material by itself. A composition obtained by incorporating inorganic fillers, other thermoplastic resins, plasticizers and the like into the polyglycolic acid within limits not impeding the object of the present invention may also be used as the thermoplastic resin material. More specifically, there may be used a composition (compound) obtained by incorporating the inorganic fillers, other thermoplastic resins and plasticizers in proportions of 0–100 parts by weight, 0–100 parts by weight and 0–100 parts by weight, respectively, per 100 parts by weight of the



polyglycolic acid. If the inorganic fillers, other thermoplastic resins or plasticizers are used in a proportion exceeding 100 parts by weight, there is a possible problem that the barrier properties, tensile strength, tensile modulus and resistance to heat shrinkage of the resulting stretch blow molded container may become insufficient, or the melt processability of the composition may be deteriorated.

Examples of the inorganic fillers include powders, whiskers and fibers of inorganic materials such as alumina, silica, silica-alumina, zirconia, titanium oxide, iron oxide, boron oxide, calcium carbonate, calcium silicate, calcium phosphate, calcium sulfate, magnesium carbonate, magnesium silicate, magnesium phosphate, magnesium sulfate, kaolin, talc, mica, ferrite, carbon, silicon, silicon nitride, molybdenum disulfide, glass and potassium titanate. These inorganic fillers may be used either singly or in any combination thereof. Although the inorganic fillers are generally used in a proportion of 0-100 parts by weight per 100 parts by weight of the polyglycolic acid, it is desirable to use them within a range of preferably not higher than 10 parts by weight, more preferably not higher than 5 parts by weight taking barrier properties and mechanical strength into consideration. The lower limit of the inorganic fillers if incorporated is preferably 0.01 part by weight, more preferably 0.05 part by weight.

Examples of the other thermoplastic resins include a homopolymer and copolymers of lactic acid, a homopolymer and copolymers of ethylene oxalate, a homopolymer and copolymers of  $\epsilon$ -caprolactone, polysuccinates, polyhydroxybutanoic acid, hydroxybutanoic acid-hydroxyvaleric acid copolymers, cellulose acetate, polyvinyl alcohol, starch, polyglutamates, natural rubber, polyethylene, polypropylene, styrene-butadiene copolymer rubber, acrylonitrile-butadiene copolymer rubber, polymethyl methacrylate, polystyrene, styrene-butadiene-styrene block copolymers, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymers, ABS resins, MBS resins and ethylene-vinyl alcohol copolymers. These thermoplastic resins may be used either singly or in any combination thereof. Although these thermoplastic resins are generally used in a proportion of 0-100 parts by weight per 100 parts by weight of the polyglycolic acid, it is desirable to use them in a proportion of preferably at most 50 parts by weight, more preferably at most 30 parts by weight taking barrier properties, mechanical strength, heat resistance and degradability in soil into consideration. The lower limit of the other thermoplastic resins if incorporated is preferably 0.01 part by weight, more preferably 0.05 part by weight.

Examples of the plasticizers include phthalates such as di(methoxyethyl) phthalate, dioctyl phthalate, diethyl phthalate and benzylbutyl phthalate; benzoates such as diethylene glycol dibenzoate and ethylene glycol dibenzoate; aliphatic dibasic acid esters such as octyl adipate and octyl sebacate; aliphatic tribasic acid esters such as tributyl acetylcitrate; phosphates such as dioctyl phosphate and tricresyl phosphate; epoxy plasticizers such as epoxidized soybean oil; and polyalkylene glycol esters such as polyethylene glycol sebacate and polypropylene glycol laurate. These plasticizers may be used either singly or in any combination thereof. Although the plasticizers are generally used in a proportion of 0-100 parts by weight per 100 parts by weight of the polyglycolic acid, it is desirable to use them in a proportion of preferably at most 50 parts by weight, more preferably at most 30 parts by weight taking barrier properties, mechanical strength and heat resistance into consideration. The lower limit of the plasticizers if incorporated is preferably 0.01 part by weight, more preferably 0.05 part by weight.

In the present invention, various additives such as heat stabilizers, light stabilizers, moistureproofing agents, water-proofing agents, water repellents, lubricants, releasing agents, coupling agents, pigments and dyes may be contained in the thermoplastic resin material as needed. These various additives are used in an effective amount as necessary for the end application intended.

The composition is prepared by a method known per se in the art by feeding the polyglycolic acid and optionally at least one of the other components such as the inorganic fillers, thermoplastic resins, plasticizers and various additives into a kneading extruder to melt and knead them at a cylinder temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . (generally,  $150-255^\circ\text{C}$ .), extruding them into a strand, and cooling and chopping the strand into pellets.

#### <Production of Stretch Blow Molded Container>

The stretch blow molded container according to the present invention can be produced by forming or molding a neat resin of the polyglycolic acid having the specific properties or a composition comprising the polyglycolic acid at a resin temperature of from the melting point,  $T_m$  of the polyglycolic acid to  $255^\circ\text{C}$ . into a substantially amorphous preform; stretching the preform at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times and a resin temperature of (the glass transition temperature,  $T_g$  of the polyglycolic acid  $+70^\circ\text{C}$ .) or lower in a machine direction; simultaneously or successively blowing up the preform at a blow-up ratio of 1.5-10 into a hollow container; and optionally heat setting the thus-obtained hollow container for 1 second to 30 minutes at a temperature ranging from the crystallization temperature,  $T_c$ , of the polyglycolic acid to ( $T_m+10^\circ\text{C}$ .).

The resin temperature upon the formation of the preform (parison) is within a range of from the melting point,  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . Although the melting point,  $T_m$  of the polyglycolic acid is about  $220^\circ\text{C}$ . when the polymer is a homopolymer, it generally becomes lower than that temperature when the polymer is a copolymer with a comonomer such as ethylene oxalate, lactide, lactone, trimethylene carbonate or 1,3-dioxane. Therefore, the resin temperature upon the formation of the preform is controlled to generally  $150-255^\circ\text{C}$ ., preferably  $190-250^\circ\text{C}$ ., more preferably  $200-245^\circ\text{C}$ . If the resin temperature exceeds  $255^\circ\text{C}$ ., the polyglycolic acid becomes liable to undergo thermal decomposition, resulting in a failure to provide a satisfactory preform. The preform is formed in a substantially amorphous state. When the preform is in a crystalline state, tension upon the stretching in the subsequent stretching step becomes greater, resulting in difficulty of stretching. The preform in the substantially amorphous state can be obtained by quenching a molten resin.

The temperature conditions for the stretch blow molding are ( $T_g+70^\circ\text{C}$ .) or lower. If the resin temperature upon the stretch blow molding exceeds ( $T_g+70^\circ\text{C}$ .), the motion of the molecular chain in the polymer becomes too hard, and there is hence a possibility that a state of orientation by stretching may be immediately relaxed even when stretch blow molding is conducted, and so the orientation may be extinguished or reduced to a great extent. In the case of a cold parison method, a parison obtained by injection molding or extrusion is cooled once to solidify it, and then reheated so as to give a resin temperature ranging from  $T_g$  to ( $T_g+70^\circ\text{C}$ .) at the time of stretch blow molding. In the case of a hot parison method, a parison obtained by injection molding or extrusion is cooled and subjected to stretch blow molding before the resin is solidified. More specifically, when the preform is a hot parison, the preform is melt formed or molded at a

temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . and then quenched to a temperature of from  $(T_g-30^\circ\text{C})$  to  $(T_g+70^\circ\text{C})$ . The thus-quenched preform is subjected to stretch blow molding before the resin is solidified. Even when the preform obtained by the melt forming or molding is quenched to supercool it to a temperature lower than  $T_g$ , it is possible to produce a stretch blow molded container so far as such a preform is immediately subjected to stretch blow molding before the resin is solidified. Although the glass transition temperature,  $T_g$  of the polyglycolic acid is about  $38^\circ\text{C}$ . when the polymer is a homopolymer, it varies when the polymer is a copolymer with a comonomer such as ethylene oxalate, lactide, lactone, trimethylene carbonate or 1,3-dioxane. Therefore, the resin temperature upon the stretch blow molding is controlled to  $(T_g+70^\circ\text{C})$  or lower, preferably  $30-100^\circ\text{C}$ ., more preferably  $35-90^\circ\text{C}$ .

The preform is stretched at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a machine direction. In the case of a closed-end parison, the stretching is generally conducted by means of a stretching rod. In the case of a parison in the form of a hollow pipe, both ends thereof are held by holders to stretch it in a longitudinal direction (machine direction). The draw ratio in the machine direction is preferably about 1.5-5 times.

The blow-up ratio is generally 1.5-10, preferably 1.8-9, more preferably 2.0-8. If the blow-up ratio is lower than 1.5, the orientation of the molecular chain becomes insufficient, so that there is a possibility that the degree of crystallinity of the polymer may be insufficient, and the formation of harmful coarse spherulites may hence be brought, resulting in a stretch blow molded container which cannot exhibit sufficient tensile strength and also has insufficient barrier properties, heat resistance and transparency. The blow-up ratio as used herein means a ratio of the diameter (maximum diameter) of the resulting container to the diameter of the parison to be formed into the container in the blow molding. The step of blowing up the parison is conducted simultaneously with or subsequently (in succession) to the stretching in the machine direction.

In the final step of the stretch blow molding, the resulting container is optionally heat set for 1 second to 30 minutes (generally, 2 seconds to 10 minutes) at a temperature ranging from the crystallization temperature,  $T_c$ , of the polyglycolic acid to  $(T_m+10^\circ\text{C})$  (generally,  $70-240^\circ\text{C}$ ).

According to the stretch blow molding, there can be provided a stretch blow molded container which has been sufficiently stretched and oriented at the body sidewall thereof and has high barrier properties, high modulus-high strength and high heat resistance. On the other hand, according to the conventional usual extrusion blow molding (for example, Japanese Patent Application Laid-Open No. 278785/1994) or injection blow molding, in which stretching or orientation is not conducted, the stretching or orientation of a body sidewall is scarcely or insufficiently caused upon the molding of a hollow container. Therefore, the barrier properties, mechanical properties and heat resistance of the resulting hollow container become unsatisfactory.

Stretch blow molding processes usable in the present invention include the following various processes in more detail.

#### (1) Two-Stage Injection-Stretch Blow Molding Process

After the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid is fed to an injection molding machine, and injected into a mold at a resin temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . to form a closed-end parison, the parison is cooled to solidify it into a preform formed of a cold parison having a resin temperature lower than  $T_g$ . After the preform is then

reheated to a resin temperature of from  $T_g$  to  $(T_g+70^\circ\text{C})$ , it is transferred to a mold for blow molding to stretch it at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a machine direction by a stretching rod and to simultaneously or successively blow up the preform at a blow-up ratio of 5 1.5-10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set.

#### (2) One-Stage Injection-Stretch Blow Molding Process

After the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid is fed to an injection molding machine, and injected into a mold at a resin temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . to form a closed-end parison, the parison is cooled into a preform formed of an unsolidified hot parison having a resin temperature of  $(T_g+70^\circ\text{C})$  or lower. The preform is then transferred to a mold for blow molding to stretch it at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a machine direction by a stretching rod and to simultaneously or successively blow up the preform at a blow-up ratio of 1.5-10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set. In this process, the preform is transferred to the blow molding step in a state that the preform retains the remaining heat in the injection molding. A temperature control step for the hot parison may be added.

#### (3) Two-Stage Extrusion-Stretch Blow Molding Process (1)

After the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid is fed to an extruder equipped with a parison die, and extruded at a resin temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . to form a hollow pipe, the pipe is cooled to a temperature lower than  $T_g$  to solidify it, and chopped into constant lengths to provide a preform formed of a cold parison. After the preform is then reheated to a resin temperature of from  $T_g$  to  $(T_g+70^\circ\text{C})$ , both ends of the preform are held by holders to stretch it at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a longitudinal direction. After one end of the thus-stretched preform is then pinched off to form a closed-end parison, the parison is transferred to a mold for blow molding to blow up it at a blow-up ratio of 1.5-10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set.

#### (4) Two-Stage Extrusion-Stretch Blow Molding Process (2)

After the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid is fed to an extruder equipped with a parison die, and extruded at a resin temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . to form a hollow pipe, the pipe is cooled to a temperature lower than  $T_g$  to solidify it, and chopped into constant lengths to provide a preform formed of a cold parison. After the preform is then reheated to a resin temperature of from  $T_g$  to  $(T_g+70^\circ\text{C})$ , one end of the preform is pinched off to form a closed-end parison. The parison is transferred to a mold for blow molding to stretch it at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a machine direction by a stretching rod and to simultaneously or successively blow up it at a blow-up ratio of 1.5-10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set.

#### (5) One-Stage Extrusion-Stretch Blow Molding Process (1)

After the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid is fed to an extruder equipped with a parison die, and extruded at a resin temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . to form a hollow pipe, the pipe is cooled to a resin temperature of  $(T_g+70^\circ\text{C})$  or lower, and chopped into constant lengths to provide a preform formed of a hot parison. Both ends of the preform are then held by holders to stretch it at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a longitudinal direction. After one end of the thus-stretched preform is then pinched off to form



a closed-end parison, the parison is transferred to a mold for blow molding to blow up it at a blow-up ratio of 1.5–10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set. A temperature control step for the hot parison may be added.

#### (6) One-Stage Extrusion-Stretch Blow Molding Process (2)

After the thermoplastic resin material comprising the polyglycolic acid is fed to an extruder equipped with a parison die, and extruded at a resin temperature of from  $T_m$  to  $255^\circ\text{C}$ . to form a hollow pipe, the pipe is cooled to a resin temperature of ( $T_g+70^\circ\text{C}$ .) or lower, and chopped into constant lengths to provide a preform formed of a hot parison. One end of the preform is then pinched off to form a closed-end parison. The parison is then transferred to a mold for blow molding to stretch it at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times in a machine direction by a stretching rod and to simultaneously or successively blow up it at a blow-up ratio of 1.5–10 into a hollow container. The thus-obtained hollow container is optionally heat set. A temperature control step for the hot parison may be added.

#### <Shape and the like of Container>

According to the present invention, there can be provided stretch blow molded containers having an internal volume of at least 25 ml. The internal volume can be suitably determined as necessary for the end application intended. A stretch blow molded container whose neck and bottom are generally formed at the time of stretch blow molding is preferably of a shape having a flat part at the bottom thereof in order that it may stand upright for itself. However, even a container having no flat part at the bottom, such as a round-bottom container, may be caused to stand upright by providing an annular belt (a sort of stand).

#### Application Fields

The stretch blow molded containers according to the present invention can be used in a wide variety of fields making good use of their features of high barrier properties, high modulus-high strength, high heat resistance and high transparency. Application fields of the stretch blow molded containers making good use of their high barrier properties include, for example, containers for carbonated drinks, cooling drinks, edible oils, fruit juices and alcoholic drinks. Application fields of the stretch blow molded containers making good use of their high modulus-high strength include, for example, containers for potable water, detergents and cosmetics. Application fields of the stretch blow molded containers making good use of their high heat resistance include, for example, containers for seasonings and nursing bottles, of which high-temperature sterilization is required.

#### Advantages of the Invention

According to the present invention, there can be provided stretch blow molded containers, which are soil-degradable and have high barrier properties to oxygen and carbon dioxide, and excellent mechanical strength, heat resistance and water vapor resistance. The stretch blow molded containers according to the present invention have sufficient physical properties to replace plastic hollow containers such as PET bottles which have heretofore become a problem among plastic waste, and are provided at relatively low prices. The stretch blow molded containers according to the present invention can be used in a wide variety of fields making good use of these excellent properties, for example, as containers for carbonated drinks, cooling drinks, edible oils, fruit juices and alcoholic drinks, containers for potable water, detergents and cosmetics, and containers for season-

ings and nursing bottles, of which high-temperature sterilization is required.

#### Embodiments of the Invention

5 The present invention will hereinafter be described more specifically by the following Synthesis Example, Polymer Preparation Examples, Examples and Comparative Examples.

#### Measuring Methods of Physical Properties

##### (1) Melt Viscosity, $\eta^*$

As indices to the molecular weights of polymers, their melt viscosities,  $\eta^*$  were measured. A crystallized sheet obtained by heating an amorphous sheet about 0.2 mm thick of each polymer at about  $150^\circ\text{C}$ . for 5 minutes was used as a sample, and the melt viscosity of the sample was measured at a temperature of ( $T_m+20^\circ\text{C}$ .) and a shear rate of 100/sec by means of a "Capirograph" (trade name, manufactured by Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.) equipped with a nozzle having a diameter (D) of 0.5 mm and a length (L) of 5 mm.

##### (2) Thermal Properties

20 An amorphous sheet about 0.2 mm thick of each 5 polymer was used as a sample and heated by means of a differential scanning calorimeter (DSC; TC-10A Model, manufactured by METTLER INSTRUMENT AG) at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under a nitrogen gas stream, thereby measuring the crystallization temperature ( $T_{c1}$ ), melting point ( $T_m$ ) and melt enthalpy ( $\Delta H_m$ ) of the sample. The sample is then cooled at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $250^\circ\text{C}$ ., thereby measuring the melt crystallization temperature ( $T_{mc}$ ) and melt crystallization enthalpy ( $\Delta H_{mc}$ ) of the sample in the course of the cooling. Incidentally, the glass transition temperature ( $T_g$ ) was measured at a heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

##### (3) Density of Unoriented, Crystallized Product

35 A sheet obtained by heat-setting an amorphous sheet about 0.2 mm thick of each polymer at about  $150^\circ\text{C}$ . for 5 minutes was used as a sample, and the density of the sample was measured in accordance with JIS R 7222 (a pycnometer method making use of n-butanol).

##### (4) Tensile Modulus

40 Using a TENSILON (trade name, manufactured by Toyo Baldwin K.K.), a strip-like specimen 10 mm wide was held by clamps so as to give a sample length of 30 mm to measure the tensile modulus of the sample at  $23^\circ\text{C}$ . and a crosshead speed of 10 mm/min. The specimen was cut out of a body sidewall of each blow molded container, and its tensile modulus in a circumferential direction (transverse direction) was measured.

##### (5) Tensile Strength

50 The tensile strength of each specimen was measured in the same manner as in the measurement of the tensile modulus except that the crosshead speed was changed to 100 mm/min.

##### (6) Heat Shrinkage

55 One end of a strip-like specimen 10 mm wide, which had been cut out of a body sidewall of each blow molded container, was held by a clip. The specimen was cut to an even length in such a manner that a free sample length was 50 mm, and suspended for 10 minutes in an air-circulating Geer's oven heated to  $130^\circ\text{C}$ . to heat it. Thereafter, the specimen was taken out of the Geer's oven to measure its length, thereby determining its shrinkage.

##### (7) Oxygen Permeability

65 The oxygen permeability of a sample, which has been cut out of a body sidewall of each blow molded container, was measured at  $23^\circ\text{C}$ . and 80% RH in accordance with JIS K 7126 by means of a double-side moistening gas permeability

tester manufactured by GL Sciences Inc., and the measured value was converted into a value in a thickness of 50  $\mu\text{m}$ .

#### (8) Carbon Dioxide Permeability

The carbon dioxide permeability of a sample, which has been cut out of a body sidewall of each blow molded container, was measured at 23° C. and 80% RH by means of the same tester as that used in the measurement of the oxygen permeability, and the measured value was converted into a value in a thickness of 50  $\mu\text{m}$ .

#### (9) Water Vapor Permeability

The water vapor permeability of a sample, which has been cut out of a body sidewall of each blow molded container, was measured at a temperature of 40° C. and 90% RH in accordance with JIS Z 0208 by means of a PERMATRON-W3/30 manufactured by MODERN CONTROL CO., and the measured value was converted into a value in a thickness of 50  $\mu\text{m}$ .

#### (10) Drop Test

Each blow molded container was charged with 70 ml of water and dropped from a height of 1.5 m to a concrete floor at 25° C., thereby determining whether the container was broken or not.

#### (11) Degradability in Soil

Strip-like specimens about 3 cm wide, which have been cut out of a body sidewall of each blow molded container, were buried at the depth of 10 cm under the ground of a plowland. The specimens were dug up at intervals of a half month to observe their shapes. The time the shape of the specimen began to deform was observed, whereby the blow container was ranked as being soil-degradable where the shape of the specimen began to degrade within 24 months after buried under ground.

### [Synthesis Example 1]

#### Synthesis of Monomer

A 10-liter autoclave was charged with 5 kg of glycolic acid (product of Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). While stirring, the temperature of the contents was raised from 170° C. to 200° C. over about 2 hours to heat them, whereby glycolic acid was condensed while distilling off water formed. The pressures inside the autoclave was then reduced to 19 kPa (190 mbar), and the reaction mixture was held for 2 hours under such a pressure, thereby distilling off low-boiling matter to prepare a glycolic acid oligomer. The melting point,  $T_m$  of the thus-obtained oligomer was 205° C.

A 10-liter flask was charged with 1.2 kg of the glycolic acid oligomer, and 5 kg of benzylbutyl phthalate (product of Junsei Chemical Co., Ltd.) as a solvent and 150 g of polypropylene glycol (#400, product of Junsei Chemical Co., Ltd.) as a solubilizing agent were added. The mixture was heated to 268° C. under reduced pressure of 5 kPa (50 mbar) in a nitrogen gas atmosphere to conduct "solution-phase depolymerization" of the oligomer. Glycolide formed was distilled out together with benzylbutyl phthalate.

Cyclohexane about twice as much as the distillate by volume was added to the distillate collected, whereby glycolide was crystallized from benzylbutyl phthalate and collected by filtration. The glycolide thus obtained was recrystallized from ethyl acetate and dried for two nights at room temperature under reduced pressure of about 1 kPa, thereby obtaining glycolide at a yield of about 78%.

### [POLYMER PREPARATION EXAMPLE 1]

A PFA-made cylinder was charged with 200 g of glycolide obtained in Synthesis Example 1, and the glycolide

was dried at room temperature for about 30 minutes while introducing nitrogen gas. Then, 0.04 g of  $\text{SnCl}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  as a catalyst was added, and the contents were held at 172° C. for 2 hours while introducing nitrogen gas therein, thereby polymerizing glycolide. After completion of the polymerization, the cylinder was cooled down to room temperature, and polyglycolic acid [Polymer (P-1)] was taken out of the cylinder. The bulk polymer thus obtained was ground into fine particles having a particle size of about 3 mm or smaller and dried overnight at about 150° C. under reduced pressure of about 0.1 kPa to remove a remaining monomer. The same process was conducted repeatedly to prepare a necessary amount of Polymer (P-1).

### [POLYMER PREPARATION EXAMPLE 2]

Polymerization and post-treatment were performed in the same manner as in Polymer Preparation Example 1 except that a mixture of 196 g of glycolide and 4 g of L-(-)-lactide (product of Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) was used in place of 200 g of glycolide, thereby obtaining a glycolic acid-lactic acid copolymer [Polymer (P-2)]. The same process was conducted repeatedly to prepare a necessary amount of Polymer (P-2).

### [POLYMER PREPARATION EXAMPLE 3]

L-(-)-Lactide (product of Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) was recrystallized from ethanol to purify it. A PFA-made cylinder was charged with 198 g of the purified L-(-)-lactide, and the lactide was dried at room temperature for about 30 minutes while introducing nitrogen gas. Then, 0.048 g of tin octanoate as a catalyst was added, and the contents were held at 130° C. for 15 hours while introducing nitrogen gas therein, thereby polymerizing the lactide. After completion of the polymerization, the cylinder was cooled down to room temperature, and a bulk polymer taken out of the cylinder was ground into fine particles having a particle size of about 3 mm or smaller. The fine particles were dried overnight at about 100° C. under reduced pressure of about 0.1 kPa to remove a remaining monomer, thereby obtaining polylactide [Polymer (P-C1)]. The same process was conducted repeatedly to prepare a necessary amount of Polymer (P-C1).

### [POLYMER PREPARATION EXAMPLE 4]

A PFA-made cylinder was charged with 35.72 g (0.248 mol) of recrystallized L-(-)-lactide and 162.4 g (1.4 mol) of glycolide, and 17.0 ml of bis-2-methoxyethyl phthalate, 0.20 ml of a toluene solution of tin octanoate at a molar concentration of 0.33 and 0.0626 g of glycolic acid were added. After toluene was removed under high vacuum of 0.1 mmHg, and purging with nitrogen was conducted twice, the contents were heated at 180° C. for 40 minutes with stirring. The heating was further continued for 4 hours and 20 minutes to conduct polymerization. The resultant polymer was ground into fine particles having a particle size of about 3 mm or smaller. The fine particles were dried at about 25° C. for 48 hours under reduced pressure of about 0.1 kPa, thereby obtaining a glycolic acid/lactic acid copolymer [Polymer (P-C2)]. The same process was conducted repeatedly to prepare a necessary amount of Polymer (P-C2).

This Polymer (P-C2) is a product substantially equivalent to remelted pellets of a commercially available artificial fibrous cloth for a synthetic absorbent, tissue substitute ("VICRYL MESH", trade mark).

### [POLYMER PREPARATION EXAMPLE 5]

A PFA-made cylinder was charged with 100 g of recrystallized L-(-)-lactide and 100 g of glycolide, and the con-

tents were dried at room temperature for about 30 minutes while introducing nitrogen gas. Then, 0.048 g of tin octanoate as a catalyst was added, and the contents were held at 130° C. for 20 hours while introducing nitrogen gas therein, thereby polymerizing the monomers. After completion of the polymerization, a bulk polymer taken out of the cylinder was ground into fine particles having a particle size of about 3 mm or smaller, and the fine particles were dried overnight at about 50° C. under reduced pressure of about 0.1 kPa to remove remaining monomers, thereby obtaining a glycolic acid/lactic acid copolymer [Polymer (P-C3)]. The same process was conducted repeatedly to prepare a necessary amount of Polymer (P-C3). The polymer thus obtained had a glass transition temperature, T<sub>g</sub> of about 44° C. and was a noncrystalline amorphous substance.

The physical properties of the polymers obtained in Polymer Preparation Examples 1-5 are shown in Table 1.

TABLE 1

	Polymer Preparation Example				
	1	2	3	4	5
Composition <sup>(*)</sup> of Monomer (wt/wt)	GA	GA/LA = 98/2	LA	GA/LA = 82/18	GA/LA = 50/50
Polymer code	P-1	P-2	P-C1	P-C2	P-C3
$\eta^*$ (Pa · s)	4200	3800	3200	300	2000
Thermal properties					
T <sub>g</sub> (° C.)	38	38	52	40	44
T <sub>c</sub> (° C.)	84	83	106	115	—
T <sub>m</sub> (° C.)	220	219	175	198	—
$\Delta H_m$ (J/g)	72	70	52	50	—
T <sub>m</sub> c (° C.)	185	155	100	—	—
$\Delta H_{mc}$ (J/g)	75	60	5	0	—
Density of crystallized product (g/cm <sup>3</sup> )	1.58	1.58	1.26	1.51	—
Remarks	Invention Ex.	Invention Ex.	$\Delta H_{mc} < 10$ J/g, density < 1.50 g/cm <sup>3</sup>	$\eta^* < 500$	Non-crystalline amorphous

(\*) GA = glycolide; LA = L-lactide.

## [EXAMPLE 1]

Polymer (P-1) was charged into a small twin-screw extruder equipped with a nozzle having a diameter of 3 mm under a nitrogen gas stream, and extruded into a strand at a melt temperature of about 230° C.-240° C. The strand was air-cooled and chopped to obtain Pellet (No. 1).

This Pellet (No. 1) was charged into an injection molding machine and injected into a closed-end parison mold (temperature: about 10° C.) at a resin temperature of about 235° C. to solidify it. The solidified resin was taken out of the mold, thereby premolding a preform (thickness: about 1.6 mm; outer diameter: about 1.6 cm; length: about 5 cm; spherical bottom surface) formed of a cold parison. The cold preform thus obtained was preheated to about 45° C. to soften it, and a stretching rod was inserted into the preform to stretch the preform about 2.25 times in a machine direction, thereby orienting it. At the same time, the preform was held by a single split mold for a bottle having a body outer diameter of about 4.5 cm, a body length of about 9 cm, a neck outer diameter of about 1.6 cm, a neck length of about 1 cm and a kick in the flat bottom to blow up it at a blow-up ratio of about 2.8 with a high-pressure gas, thereby stretching and orienting it in a circumferential direction (transverse direction) to mold a bottle. The high-pressure gas was

further introduced into the bottle to heat set the bottle at 150° C. for 10 seconds. The bottle was taken out of the mold to obtain a stretch blow molded container. The stretch blow molded container thus obtained was transparent.

## [EXAMPLE 2]

Pellet (No. 2) was prepared in the same manner as in Example 1 except that a mixture obtained by adding 1.0 part by weight of dimethoxyethyl phthalate (DMEP) as a plasticizer to 100 parts by weight of Polymer (P-2) was used. A stretch blow molded container was molded in the same manner as in Example 1 except that Pellet (No. 2) was used. The stretch blow molded container thus obtained was transparent.

## [EXAMPLE 3]

Pellet (No. 1) prepared in Example 1 was charged into an injection molding machine and injected into a closed-end

parison mold (temperature: about 30° C.) at a resin temperature of about 235° C. The resin was taken out of the mold before the resin was solidified, thereby premolding a preform (thickness: about 1.6 mm; outer diameter: about 1.6 cm; length: about 5 cm; spherical bottom surface) formed of a hot parison. A stretching rod was immediately inserted into the hot preform thus obtained to stretch the preform about 2.25 times in a machine direction, thereby orienting it. At the same time, the preform was held by a single split mold for a bottle having a body outer diameter of about 4.5 cm, a body length of about 9 cm, a neck outer diameter of about 1.6 cm, a neck length of about 1 cm and a kick in the flat bottom to blow up it at a blow-up ratio of about 2.8 with a high-pressure gas, thereby stretching and orienting it in a circumferential direction to mold a bottle. The high-pressure gas was further introduced into the bottle to heat set the bottle at 150° C. for 10 seconds. The bottle was taken out of the mold to obtain a stretch blow molded container. The stretch blow molded container thus obtained was transparent.

## [EXAMPLE 4]

A stretch blow molded container was produced in the same manner as in Example 3 except that Pellet (No. 2)



## 21

prepared in Example 2 was used in place of Pellet (No. 1). The stretch blow molded container thus obtained was transparent.

## [Comparative Example 1]

Pellet (No. 1) prepared in Example 1 was charged into a vertical extruder equipped with a parison die having an outer diameter of 1.6 cm and a clearance of 0.7 mm and extruded at a resin temperature of about 235° C. into a molten parison. The parison was held by a single split mold (inverted) for a bottle having a body outer diameter of about 4.5 cm, a body length of about 9 cm, a neck outer diameter of about 1.6 cm, a neck length of about 1 cm and a kick in the flat bottom while maintaining the resin temperature at about 160° C. or higher, and a flat bottom part thereof was pinched off. At the same time, a high-pressure gas was introduced into the parison through a neck part thereof to blow up it into a bottle. The mold was opened to take the bottle out of the mold. The bottle was cooled to obtain a molded bottle the body sidewall of which was substantially not oriented. The bottle thus obtained became opaque due to devitrification upon the cooling.

## [Comparative Example 2]

An extrusion blow molded container was produced in the same manner as in Comparative Example 1 except that Pellet (No. 2) prepared in Example 2 was used in place of Pellet (No. 1), and the blow molding temperature was changed to about 150° C. The bottle thus obtained became opaque due to devitrification upon the cooling.

## [Comparative Example 3]

Pellet (No. C1) was prepared in the same manner as in Example 1 except that Polymer (P-C1) obtained in Polymer

## 22

in Example 1 except that this Pellet (No. C1) was used, and the resin temperature upon the injection of the pellet into the closed-end parison mold and the stretch blow molding temperature were changed to about 190° C. and about 60° C., respectively. The stretch blow molded container thus obtained was transparent.

## [Comparative Example 4]

Extrusion blow molding was attempted in the same manner as in Comparative Example 1 except that Pellet (No. C2) was prepared with Polymer (P-C2) obtained in Polymer Preparation Example 4, and this Pellet (No. C2) was used. However, Polymer (P-C2) had a melt viscosity,  $\eta^*$  too low as about 300 Pa·s to subject it to the extrusion blow molding, so that the blow molding was obliged to stop due to severe drawdown of the polymer.

## [Comparative Example 5]

Pellet (No. C3) was prepared in the same manner as in Example 1 except that Polymer (P-C3) obtained in Polymer Preparation Example 5 was used, and the resin temperature upon the extrusion was changed to about 200° C. A stretch blow molded container was produced in the same manner as in Example 1 except that this Pellet (No. C3) was used, and the resin temperature upon the injection of the pellet into the closed-end parison mold and the temperature of the hot preform were preset to about 200° C. and about 70° C., respectively. However, since the stretch blow molded container obtained from the glycolic acid/lactic acid (weight ratio=50:50) copolymer was poor in heat resistance, gas barrier properties and drop strength.

The results of these Examples and Comparative Examples are shown collectively in Table 2.

TABLE 2

			Example				Comp. Example				
			1	2	3	4	1	2	3	4	5
Composition	Polymer	Code	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-C1	P-C2	P-C3
		Part by weight	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Additive	Kind	—	DMEP	—	DMEP	—	DMEP	—	—	—
Molding conditions		Part by weight	—	1	—	1	—	1	—	—	—
	Blow molding process		Stretch A	Stretch A	Stretch B	Stretch B	Extrusion	Extrusion	Stretch A	Extrusion	Stretch A
	Blow-up ratio (times), TD			About 2.8			About 2.8		Ab. 2.8		Ab. 2.8
Physical properties at body sidewall		Draw ratio (times), MD		About 2.25			—		Ab. 2.25		Ab. 2.25
		Molding temperature (° C.)		45			160	150	60	—	70
	Tensile strength (MPa)		350	310	270	250	90	90	70	—	20
Drop test, breaking	Tensile modulus (GPa)		4.7	4.7	4.1	4.0	2.1	2.0	2.1	—	2.0
	O <sub>2</sub> permeability (at 80% RH, 23° C.; cc/m <sup>2</sup> · day · atm)		0.3	0.4	0.4	0.5	1.2	1.5	700	—	2,000
	CO <sub>2</sub> permeability (at 80% RH, 23° C.; cc/m <sup>2</sup> · day · atm)		1.6	2.0	2.1	3.0	6.0	6.0	3,500	—	>10,000
Degradability in soil	Water vapor permeability (90% RH, 40° C.; g/m <sup>2</sup> · day)		3.1	3.5	3.3	3.6	9.0	10.0	200	—	Partial dissolution
	Heat shrinkage (%)		<1	<1	<1	<1	4	4	25	—	Melting down
	Drop test, breaking		None	None	None	None	Broken	Broken	Partly broken	—	Broken
Remarks			High	High	High	High	High *1	High *1	High *2	— *3	High *4

Preparation Example 3 was used, and the resin temperature upon the extrusion was changed to about 190° C. A stretch blow molded container was obtained in the same manner as

(Note)

Stretch A: Two-stage injection-stretch blow molding process (cold parison method);

Stretch B: One-stage injection-stretch blow molding process (hot parison method);

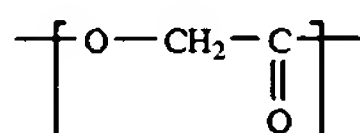
Extrusion: Extrusion blow molding process;

- \*1: Insufficient orientation;
- \*2: Polylactic acid;
- \*3: Infeasible molding due to drawdown;
- \*4: Noncrystalline amorphous substance.

We claim:

1. A stretch blow molded container formed from a thermoplastic resin material which comprises polyglycolic acid having

- (a) a repeating unit represented by the following formula (1):



- (b) a melt viscosity,  $\eta^*$  as measured at a temperature of the melting point,  $T_m$ , of the polymer+20° C. and a shear rate of 100/sec, of 500–100,000 Pa·s;

- (c) a melting point,  $T_m$ , of at least 180° C.;

- (d) a melt enthalpy,  $\Delta H_m$ , of at least 29 J/g; and

- (e) a density of at least 1.50 g/cm<sup>3</sup> as measured in an unoriented, crystallized form,

wherein the proportion of the repeating unit represented by the formula (1) in the polymer is at least 70 weight percent, and wherein the stretch blow molded container has tensile strength, in a circumferential direction, of at least 150 MPa and a carbon dioxide permeability, as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity and a thickness of 50  $\mu\text{m}$ , of 300 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller at a body sidewall thereof.

2. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container is obtained by forming or molding the thermoplastic resin material at a resin temperature of from the melting point,  $T_m$ , to 255° C. into a preform, stretching the preform at a draw ratio higher than one time but not higher than 10 times and at a resin temperature equal to or less than the glass transition temperature,  $T_g$ , of the polyglycolic acid+70° C. or in a machine direction, simultaneously or successively blowing up the preform at a blow-up ratio of 1.5–10 into a hollow container, and optionally heat setting the thus-obtained hollow container for 1 second to 30 minutes at a temperature ranging from the crystallization temperature,  $T_c$ , of the polyglycolic acid to  $T_m+10^\circ\text{C}$ .

3. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container is degradable in soil.

4. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container has an oxygen permeability, as measured at a temperature of 23° C. and 80% relative humidity and a thickness of 50  $\mu\text{m}$ , of 150 cc/m<sup>2</sup>·day·atm or smaller at the body sidewall thereof.

5. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container has a water vapor permeability, as measured at a temperature of 40° C. and 90% relative humidity and a thickness of 50  $\mu\text{m}$ , of 100 g/m<sup>2</sup>·day or smaller at the body sidewall thereof.

6. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container has a tensile modulus, in a circumferential direction, of at least 3.0 GPa at the body sidewall thereof.

7. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container has a heat shrinkage, as measured at 130° C. for 10 minutes, of at most 30% at the body sidewall thereof.

8. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the thermoplastic resin material is composed of the polyglycolic acid alone.

9. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the thermoplastic resin material is a composition composed of the polyglycolic acid and at least one component selected from the group consisting of inorganic fillers and thermoplastic resins other than the polyglycolic acid.

10. The stretch blow molded container according to claim 9, wherein the thermoplastic resin material is a composition composed of the polyglycolic acid and at least one component selected from the group consisting of inorganic fillers and thermoplastic resins other than the polyglycolic acid and comprises 100 parts by weight of the polyglycolic acid, 0–100 parts by weight of the inorganic fillers and 0–100 parts by weight of the other thermoplastic resins.

11. The stretch blow molded container according to claim 9, wherein the thermoplastic resin material is a composition comprising 100 parts by weight of the polyglycolic acid and 0.05–30 parts by weight of the plasticizers.

12. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the polyglycolic acid is a homopolymer of glycolide.

13. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the polyglycolic acid is a copolymer of glycolide in a proportion not lower than 70 wt. %, but lower than 100 wt. % and at least one cyclic comonomer selected from the group consisting of ethylene oxalate, lactide, lactones, trimethylene carbonate and 1,3-dioxane in a proportion higher than 0 wt. %, but not higher than 30 wt. %.

14. The stretch blow molded container according to claim 13, wherein the polyglycolic acid is a copolymer of glycolide in a proportion not lower than 70 wt. %, but lower than 100 wt. % and ethylene oxalate.

15. The stretch blow molded container according to claim 13, wherein the polyglycolic acid is a copolymer of glycolide in a proportion not lower than 70 wt. %, but lower than 100 wt. % and lactide.

16. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the container has an internal volume of at least 25 ml.

17. The stretch blow molded container according to claim 1, wherein the thermoplastic resin material further comprises at least one plasticizer.

18. The stretch blow molded container according to claim 17, wherein the thermoplastic resin material is a composition comprising 100 parts by weight of the polyglycolic acid and 0–100 parts by weight of the plasticizer.

\* \* \* \* \*

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記式(1)

【化1】



で表される繰り返し単位を含有し、(b) 熔融粘度 $\eta^*$ 〔温度(融点 $T_m+20^\circ\text{C}$ )、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定〕が $500\sim 100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、(c) 融点 $T_m$ が $180^\circ\text{C}$ 以上、(d) 熔融エンタルピー $\Delta H_m$ が $20\text{J/g}$ 以上、及び(e) 無配向結晶化物の密度が $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成され、胴部側壁の引張強度(円周方向)が $100\text{MPa}$ 以上で、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $80\%$ で測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $300\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下であることを特徴とする延伸ブロー容器。

【請求項2】 土中崩壊性である請求項1記載の延伸ブロー容器。

【請求項3】 胴部側壁の酸素透過度(温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $80\%$ ；厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $150\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である請求項1または2記載の延伸ブロー容器。

【請求項4】 胴部側壁の透湿度(温度 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ ；厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $100\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項5】 胴部側壁の引張弾性率(円周方向)が $3.0\text{GPa}$ 以上である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項6】 胴部側壁の熱収縮率( $130^\circ\text{C}$ 、 $10$ 分間)が $30\%$ 以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項7】 熱可塑性樹脂材料が、ポリグリコール酸単独、あるいはポリグリコール酸と、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、及び可塑剤からなる群より選ばれる少なくとも一種との組成物である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項8】 ポリグリコール酸が、グリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコリドの単独重合体、もしくはグリコール酸、グリコール酸アルキルエステルまたはグリコリド $70$ 重量%以上 $100$ 重量%未満と、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、及び $1,3$ -ジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも一種のコモノマー $0$ 重量%超過 $30$ 重量%以下との共重合体である請求項1ないし7のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項9】 内容積が $25\text{ml}$ 以上である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の延伸ブロー容器。

【請求項10】 (a) 下記式(1)

【化2】



で表される繰り返し単位を含有し、(b) 熔融粘度 $\eta^*$ 〔温度(融点 $T_m+20^\circ\text{C}$ )、剪断速度 $100/\text{秒}$ で測定〕が $500\sim 100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、(c) 融点 $T_m$ が $180^\circ\text{C}$ 以上、(d) 熔融エンタルピー $\Delta H_m$ が $20\text{J/g}$ 以上、及び(e) 無配向結晶化物の密度が $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で成形してプリフォームを作製し、該プリフォームを(ポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g+70^\circ\text{C}$ )以下の樹脂温度で、縦方向に $1$ 倍超過 $10$ 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形し、さらに、必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度 $T_{c1}\sim (T_m+10^\circ\text{C})$ の温度で、 $1$ 秒間 $\sim 30$ 分間熱固定することを経ることを特徴とする延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項11】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却して $T_g$ 未満の樹脂温度を有するコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g\sim (T_g+70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に $1$ 倍超過 $10$ 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項12】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却して( $T_g+70^\circ\text{C}$ )以下の樹脂温度を有するホットバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームをブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に $1$ 倍超過 $10$ 倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項13】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m\sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $T_g$ 未満の温度に冷却し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g\sim (T_g+70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に $1$ 倍超過 $10$ 倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比 $1.5\sim 10$ の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項14】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可



塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $T_g$ 未満の温度に冷却し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項15】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットバリソンからなるプリフォームとした後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に1倍超過10倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【請求項16】 前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットバリソンからなるプリフォームとした後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形する請求項10記載の延伸ブロー容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された延伸ブロー容器に関し、さらに詳しくは、土中崩壊性、ハイバリアー性（炭酸ガスバリアー性、酸素バリアー性）、高弾性率・高強度、耐熱性、耐湿性の延伸ブロー容器（延伸配向中空容器）、及びその製造方法に関する。本発明の延伸ブロー容器は、前記諸特性を活かして、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、調味料、食用油、果汁、酒類、洗剤、化粧品などの容器として使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチック廃棄物の増大が大きな社会問題になっている。従来、高分子材料の多くは、高性能と長期安定性を目的に開発され、生産されてきたので、自然環境の中では容易に分解されない。したがって、不要となった大量のプラスチック廃棄物をどのように処分し、管理するかが世界的規模で社会問題となっている。これらのプラスチック廃棄物の中でも、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポ

リエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂等の各種合成樹脂から形成された中空容器は、嵩高いために、特に問題となっている。

【0003】このような状況の下で、自然の中の微生物によって分解される生分解性高分子が、環境に負荷を与えない高分子材料として注目を集めている。生分解性は、例えば、土壌中での崩壊性（土中崩壊性）試験によって評価することができる。しかしながら、PETボトルなどのプラスチック中空容器には、例えば、バリアー性、強靱性、耐熱性、熔融加工性、経済性が要求されるが、これらの要求を十分に満足し、かつ、生分解性を示すプラスチック中空容器は、いまだ得られていない。

【0004】より具体的に、従来の生分解性プラスチックを用いた中空容器には、以下のような問題点がある。例えば、でん粉をベースにした中空容器は、耐水性、バリアー性、機械的特性、耐熱性、耐カビ性の点で不満足であり、しかも熔融加工が難しく、加工コストが嵩むという問題がある。セルロースをベースにした中空容器は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的特性の点で不満足であり、しかも熔融加工が難しく、加工コストが嵩むという問題がある。微生物産生ポリエステルをベースにした中空容器は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的強度の点で不満足であり、しかもコストが非常に高いという問題がある。ポリこはく酸エステルなどの合成物型ポリエステルをベースとした中空容器（特開平7-172425号公報）は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的強度、耐熱性の点で不満足であり、しかも原料のこはく酸やブタンジオールが相当高価であるという問題がある。

【0005】半合成物型ポリエステルであるポリ乳酸をベースとした中空容器は、酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、機械的強度の点で不満足であり、しかも原料として使用する光学活性体のL-乳酸には高純度が要求されるため、発酵というバイオプロセスにより製造しなければならず、低コスト化には限界がある。さらに、ポリ乳酸は、ガラス転移温度 $T_g$ が高いため、通常のコンポスト化条件ではコンポスト化が難しいという問題点もある。

【0006】最近、乳酸系ポリマーを用いた生分解性容器が提案されており（特開平6-23828号公報）、その具体例として、乳酸-ポリグリコール酸（重量比＝50：50）共重合体をベースにした中空容器が開示されている（実施例-6）。しかし、このように乳酸成分を多量に含有する共重合体は、一般に、結晶性を喪失して、ガラス転移温度 $T_g$ が約30～50℃の無定形物となるため、脆くて機械的強度が低く、しかも酸素及び炭酸ガスに対するバリアー性、耐熱性も極めて低いという問題がある。

【0007】ポリ乳酸または乳酸とグリコール酸との共

重合体を吹き込み成形法により成形してなる生分解性たれ瓶が提案されている（特開平6-278785号公報）。たれ瓶とは、通常、内容積約5ml以下の小サイズの中空容器であって、醤油、ソース、かば焼きやソバ用のたれ、液状香辛料などの食用調味料の小口包装容器として使用されるものである。該公報では、乳酸とグリコール酸との共重合体として、ジョンソン・エンド・ジョンソンメディカル社製の合成吸収性組織代用人工繊維布（商品名、VICRYL MESH）を、押出機中で約200℃で熔融してストランドとなし、切断して乳酸-グリコール酸共重合体のペレットとしたものを用いている（実施例1）。ここで用いられている乳酸-グリコール酸共重合体は、熔融粘度が約300Pa・s（剪断速度100/秒）と低く、たれ瓶のような小型の容器を形成することはできるものの、通常押出ブロー成形を適用しようとしても、ドロダウが激し過ぎて成形が困難である。また、該公報には、樹脂温度約175℃で吹き込み成形したことが記載されているが、このような高温の樹脂温度でパリソンをブロー成形しても、分子配向が殆どない実質的に無配向の押出ブロー容器しか得られない。無配向の押出ブロー容器は、バリア性及び耐熱性が劣悪であり、また、中サイズ（約25ml）以上の中空容器にすると、機械的特性が不足する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、炭酸ガス及び酸素に対してハイバリアー性であり、機械的特性、耐熱性、耐水蒸気透過性などに優れ、かつ、土中崩壊性を示すプラスチック中空容器を安価に提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、特定の物性を有するポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成された延伸ブロー容器が、土壌分解性であると共に、ハイバリアー性で、強靱性、耐熱性、耐水蒸気透過性に優れ、従来よりプラスチック廃棄物の中で問題となっているプラスチック中空容器に充分代替し得る物性を有するものであり、しかも比較的安価に製造できることを見いだした。

【0009】ポリグリコール酸は、例えば、グリコリド（すなわち、グリコール酸の環状2量体エステル）を、触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に加熱して、塊状開環重合または溶液開環重合することにより得ることができる。優れた物性のポリグリコール酸を得るには、モノマーとして高純度のグリコリドを使用することが好ましい。高純度のグリコリドは、グリコール酸オリゴマーを高沸点極性有機溶媒と混合して、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱し、該オリゴマーが溶液相を形成している状態で解重合させて、生成したグリコリドを高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、溜出物からグリコリドを回収する方法によ

り、生産性よく得ることができる。

【0010】ポリグリコール酸から延伸ブロー容器を製造する方法としては、例えば、ポリグリコール酸単独あるいはポリグリコール酸を含有する組成物をペレット化し、該ペレットを射出成形機または押出成形機に供給してプリフォームを作成し、次いで、該プリフォームを延伸ブロー成形する方法が挙げられる。プリフォームの成形には、ポリグリコール酸の融点 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度に調整して射出または押出成形することが重要である。ブロー成形では、プリフォームを（ポリグリコール酸の $T_g + 70^\circ\text{C}$ ）以下の樹脂温度で、延伸ロッド等を用いて縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10で中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定を行う。ポリグリコール酸は、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{CH}_2\text{O}$ 、あるいはエチレングリコールという極めて安価な原料を用いて、工業的に量産することができる。本発明の延伸ブロー容器は、土中崩壊性を有するため、環境に対する負荷が小さい。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、（a）下記式（1）

【0012】

【化3】



で表される繰返し単位を含有し、（b）熔融粘度 $\eta^*$ （温度（融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$ ）、剪断速度100/秒で測定）が500～100,000Pa・s、（c）融点 $T_m$ が180℃以上、（d）熔融エンタルピー $\Delta H_m$ が20J/g以上、及び（e）無配向結晶化物の密度が1.50g/cm<sup>3</sup>以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成され、胴部側壁の引張強度（円周方向）が100MPa以上で、胴部側壁の炭酸ガス透過度（温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算）が300cc/m<sup>2</sup>・day・atm以下であることを特徴とする延伸ブロー容器が提供される。また、本発明によれば、（a）下記式（1）

【0013】

【化4】



で表される繰返し単位を含有し、（b）熔融粘度 $\eta^*$ （温度（融点 $T_m + 20^\circ\text{C}$ ）、剪断速度100/秒で測定）が500～100,000Pa・s、（c）融点 $T_m$ が180℃以上、（d）熔融エンタルピー $\Delta H_m$ が20J/g以上、及び（e）無配向結晶化物の密度が1.

50 g/cm<sup>3</sup>以上であるポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料をT<sub>m</sub>~255℃の樹脂温度で成形してプリフォームを作製し、該プリフォームを(ポリグリコール酸のガラス転移温度T<sub>g</sub>+70℃)以下の樹脂温度で、縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比1.5~10の中空容器にブロー成形し、さらに、必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度T<sub>c1</sub>~(T<sub>m</sub>+10℃)の温度で、1秒間~30分間熱固定することを特徴とする延伸ブロー容器の製造方法が提供される。

【0014】本発明の延伸ブロー容器において、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算)が300cc/m<sup>2</sup>・day・atm以下であって、酸素透過度(温度23℃、相対湿度80%で測定し、厚み50μmに換算)が150cc/m<sup>2</sup>・day・atm以下、及び/または透湿度(温度40℃、相対湿度90%で測定し、厚み50μmに換算)が100g/m<sup>2</sup>・day以下であるものは、従来のポリエステル系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系多層、エチレン-ビニルアルコール共重合体系多層などの中空容器に代替し得るものであり、例えば、炭酸飲料水、酒類、清涼飲料水、調味料、食用油類の容器として好適である。本発明の延伸ブロー容器において、胴部側壁の熱収縮率(130℃、10分間の条件下)が30%以下であるものは、従来の耐熱性が要求される中空容器の代替物となり得るものである。

【0015】本発明の延伸ブロー容器において、胴部側壁の引張弾性率(円周方向)が3.0GPa以上であるものは、目付の小さな中空容器とすることができ、低コスト化を図ることができる。また、従来の乳酸系ポリマーからなる中空容器は、原料として、発酵というバイオプロセスで得られた高純度の光学活性体であるL-乳酸を用いているため、量産化したとしてもコスト低減に限界がある。これに対して、ポリグリコール酸は、モノマーのグリコリドが、本発明者らが開発した「溶液相解重合法」(特願平8-48000号)により、バイオプロセスを経ることなく高純度のものが量産化できるため、低価格化が可能である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。  
ポリマー構造

本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0017】

【化5】

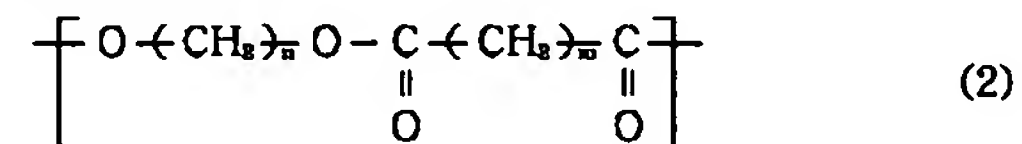


で表される繰返し単位を含有するポリマーである。ポリマー中、式(1)で表される繰返し単位の割合は、通常、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、よ

り好ましくは90重量%以上である。式(1)で表される繰返し単位の割合が70重量%未満であると、ポリグリコール酸本来の結晶性が損なわれ、延伸ブロー容器の酸素及び炭酸ガスバリアー性、引張強度、引張弾性率、耐熱収縮性などが著しく低下するおそれがある。式(1)で表される繰返し単位以外の繰返し単位としては、例えば、下記式(2)

【0018】

【化6】



(式中、n=1~10、m=0~10)で表される繰返し単位、下記式(3)

【0019】

【化7】



(式中、j=1~10)で表される繰返し単位、下記式(4)

【0020】

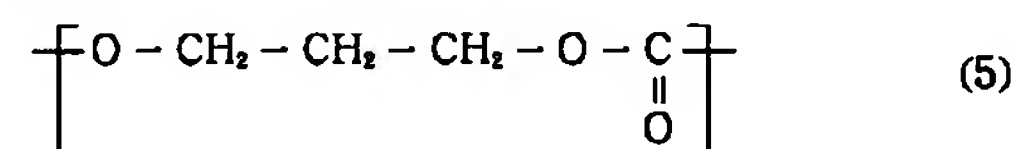
【化8】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~10のアルキル基である。k=2~10)で表される繰返し単位、下記式(5)

【0021】

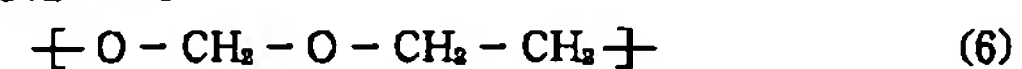
【化9】



で表される繰返し単位、及び下記式(6)

【0022】

【化10】



で表される繰返し単位を挙げることができる。

【0023】これらの繰返し単位(2)~(6)を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸ホモポリマーの融点T<sub>m</sub>を下げることができる。ポリグリコール酸のT<sub>m</sub>が下がれば、ポリマーの加工温度が下がり、溶融加工時の熱分解を低減することができる。また、共重合によりポリグリコール酸の結晶化速度を制御し、押出加工性や延伸加工性を改良することもできる。一方、これらの繰返し単位(2)~(6)が30重量%を超過すれば、ポリグリコール酸が本来有する結晶性が損なわれるおそれがある。



**【0024】ポリマー物性**

〈分子量-熔融粘度〉本発明の延伸ブロー容器の原料として使用するポリグリコール酸は、高分子量ポリマーである。熔融粘度を分子量の指標とすることができる。本発明で使用するポリグリコール酸は、温度( $T_m + 20^\circ\text{C}$ ) (すなわち、通常の熔融加工温度に相当する温度) 及び剪断速度100/秒において測定した熔融粘度 $\eta^*$ が、500~100,000 Pa $\cdot$ sであり、好ましくは1,000~50,000 Pa $\cdot$ s、より好ましくは1,500~20,000 Pa $\cdot$ sである。ポリグリコール酸の熔融粘度 $\eta^*$ が500 Pa $\cdot$ s未満では、延伸ブロー容器に熔融成形する際に、溶融体がドロダウンしたり、延伸配向が難しかったり、結晶化度が低下したり、あるいは得られた延伸ブロー容器の機械的特性が不十分となり、破壊しやすくなったりするおそれがある。一方、ポリグリコール酸の熔融粘度 $\eta^*$ が100,000 Pa $\cdot$ s超過では、熔融加工に高い温度が必要となり、その温度で加工するとポリグリコール酸が熱劣化を起こしたりするおそれがある。

【0025】〈熱的物性〉本発明で使用するポリグリコール酸の融点 $T_m$ は、 $180^\circ\text{C}$ 以上であり、好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $210^\circ\text{C}$ 以上である。 $T_m$ が高いポリグリコール酸を用いることにより、バリアー性、機械的特性、耐熱性に優れた延伸ブロー容器を得ることができる。本発明で使用するポリグリコール酸の熔融エンタルピー $\Delta H_m$ は、20 J/g以上であり、好ましくは30 J/g以上、より好ましくは40 J/g以上である。 $T_m$ が $180^\circ\text{C}$ 未満、及び/または $\Delta H_m$ が20 J/g未満のポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れにより結晶化度が低下し、その結果、 $T_m$ 及び/または $\Delta H_m$ が低くなっていると推定される。したがって、このようなポリグリコール酸を用いて形成した延伸ブロー容器は、バリアー性が低くなり、あるいは引張強度や引張弾性率も不十分となり、さらには、耐熱性も不十分なものとなるおそれがある。本発明で使用するポリグリコール酸の熔融結晶化エンタルピー $\Delta H_m c$ は、好ましくは10 J/g以上であり、より好ましくは20 J/g以上、最も好ましくは30 J/g以上である。

【0026】〈密度〉本発明で使用するポリグリコール酸は、無配向結晶化物の密度が1.50 g/cm<sup>3</sup>以上であり、好ましくは1.51 g/cm<sup>3</sup>以上、より好ましくは1.52 g/cm<sup>3</sup>以上である。この密度が1.50 g/cm<sup>3</sup>未満のポリグリコール酸は、分子内の化学構造の乱れにより結晶化度が低下し、その結果、密度が低下していると推定される。したがって、このような低密度のポリグリコール酸を用いて得られた延伸ブロー容器は、結晶化度が低く、バリアー性、引張強度、引張弾性率、耐熱性が不十分となるおそれがある。

**【0027】延伸ブロー容器の一般的特性**

〈土中崩壊性〉本発明の延伸ブロー容器は、環境負荷の

少ない土中崩壊性の成形物である。すなわち、本発明のポリグリコール酸からなる延伸ブロー容器は、土壌中に、深さ10 cmに埋設した場合、通常、24カ月以内、好ましくは12カ月以内に崩壊して、原形を失ってしまう。例えば、従来のポリ乳酸の中空容器の場合は、ガラス転移温度 $T_g$ が高過ぎるため、通常の条件でコンポスト化が難しいという問題がある。これに対して、本発明の延伸ブロー容器は、 $T_g$ がそれほど高くないポリグリコール酸から形成されているために、通常の条件によるコンポスト化が可能である。

【0028】〈透明性〉本発明の延伸ブロー容器で、無機フィラーが無添加のもの、あるいは無機フィラーの添加量の少ないものは、殆ど無色で、透明性が高く、ヘーズ値も極めて低い。

【0029】〈引張強度〉本発明の延伸ブロー容器は、延伸ブロー成形時に、胴部側壁のポリマーの分子鎖が十分に延伸配向されたものであることを要する。分子鎖の延伸配向が不十分な場合は、延伸ブロー成形時に結晶化度が低くなり、有害な粗大球晶が生成し、バリアー性、機械的特性、耐熱性の発現が不十分となる。延伸ブロー容器の延伸配向度の指標の一つとして、胴部側壁の引張強度値を用いることができる。本発明によれば、通常、約25 ml以上、好ましくは約50 ml以上の内容積を有する延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の円周方向(横方向)の引張強度が100 MPa以上で、好ましくは150 MPa以上、より好ましくは200 MPa以上であり、高い配向度を有している。引張強度が100 MPa未満であると、分子鎖の配向が不十分となり、バリアー性、強靱性、耐熱性が不十分となる。

【0030】胴部側壁の引張強度(円周方向)が100 MPa以上の延伸ブロー容器を得るには、ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料から形成したプリフォームを、( $T_g + 70^\circ\text{C}$ )以下の樹脂温度で空気を吹き込んで、ブロー比(プリフォームの直径に対する容器の直径の比)が1.5以上となるように延伸配向させることが好ましい。樹脂温度が( $T_g + 70^\circ\text{C}$ )を越える温度では、ポリマーの分子鎖の運動が活発すぎて、延伸ブローしても直ちに延伸配向状態が緩和し、配向が消滅ないしは大幅に減少してしまうおそれがある。ブロー比は、通常、1.5~10、好ましくは1.8~9、より好ましくは2.0~8である。ブロー比が1.5未満では、分子鎖の配向が不十分となり、結晶化度が不足し、有害な粗大球晶の生成を招来して、十分な引張強度を発現できなくなり、バリアー性、耐熱性、透明性も不十分となるおそれがある。

【0031】〈バリアー性〉本発明によれば、高度の酸素及び炭酸ガスバリアー性を有する延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の酸素透過度(温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%で測定し、

厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が、通常 $150\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、好ましくは $50\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、より好ましくは $20\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の炭酸ガス透過度(温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $80\%$ で測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が $300\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、好ましくは $100\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下、より好ましくは $30\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下である。このように、本発明によれば、酸素及び炭酸ガスに対して、ハイバリアー性の延伸ブロー容器を得ることができる。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の透湿度(温度 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ で測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算)が、通常 $100\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、好ましくは $50\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下、より好ましくは $30\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下の耐湿性を有している。

【0032】このように高いバリアー性の中空容器は、従来の土中崩壊性中空容器には類を見ないばかりでなく、廃棄物で問題となっている従来のハイバリアー性プラスチック中空容器(例えば、ポリエステル中空容器、ポリアミド多層押出中空容器、塩化ビニリデン中空容器、エチレン-ビニルアルコール共重合体多層押出中空容器など)と比較しても、極めて高いバリアー性の中空容器に属する。本発明の延伸ブロー容器は、相対湿度(RH)が $80\sim 90\%$ という高湿度条件下でも高度のバリアー性を保持している。このようなバリアー特性は、予期し得ないものである。本発明の延伸ブロー容器は、そのまま、あるいは防湿コート、防湿ラミネートなどを施して、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、調味料、食用油、酒類、果汁の容器として、PETボトルなどの汎用のバリアー性中空容器に代替することができる。

【0033】〈引張弾性率〉本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁の引張弾性率(円周方向)が $3.0\text{GPa}$ 以上、好ましくは $3.5\text{GPa}$ 以上、より好ましくは $4.0\text{GPa}$ 以上の高弾性を有している。本発明の延伸ブロー容器は、胴部側壁が高弾性であるため、その肉厚を従来の中空容器の半分程度に低減しても、腰が強く、内容物を充填した場合にも変形し難い。したがって、この高弾性による肉厚低減による経済的効果は、極めて大きい。

【0034】〈熱収縮率〉本発明によれば、耐熱性に優れた延伸ブロー容器を得ることが可能である。本発明の延伸ブロー容器の胴部側壁の熱収縮率( $130^\circ\text{C}$ 、10分間)は、通常、 $30\%$ 以下、好ましくは $20\%$ 以下、より好ましくは $10\%$ 以下と低いものである。このように低熱収縮率の中空容器は、例えば、高温殺菌を要する調味料等の食品類の容器として好適である。なお、熱収縮率が $30\%$ を超える中空容器は、 $130^\circ\text{C}$ 以上での高温での使用は、変形が大きくなりすぎて、問題を生ずる

場合がある。

#### 【0035】延伸ブロー容器の製造方法

〈原料ポリマー〉本発明の延伸ブロー容器の原料として使用するポリグリコール酸は、下記の方法によって製造することができる。

①ポリグリコール酸は、グリコリド(すなわち、1,4-ジオキサン-2,5-ジオン)を、少量の触媒(例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒)の存在下に、約 $120^\circ\text{C}\sim$ 約 $250^\circ\text{C}$ の温度に加熱して、開環重合する方法によって得ることができる。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。また、②ポリグリコール酸は、グリコール酸またはグリコール酸アルキルエステルを、触媒の存在下または不存在下に、加熱して、脱水または脱アルコールする重縮合法によって得ることができる。

【0036】ポリグリコール酸共重合体を得るには、上記①または②の方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン(すなわち、1,4-ジオキサン-2,3-ジオン)、ラクチド、ラクトン類(例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等)、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、琥珀酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせ共重合すればよい。また、ポリグリコール酸共重合体は、ポリグリコール酸と、前記式(2)～(5)から選ばれる繰返し単位を有する他の重合体とを、加熱下にエステル交換反応させることによって得られたものであってもよい。前記製造方法のうち、①の方が、高分子量のポリグリコール酸が得られるので、好ましい。

【0037】前記①の方法において、モノマーとして使用するグリコリド(グリコール酸の2量体環状エステル)としては、従来のグリコール酸オリゴマーの昇華解重合法によって得られるものよりも、本発明者らが開発した「溶液相解重合法」(特願平8-48000号)によって得られるものの方が、高純度であり、しかも高収率で大量に得ることができるので好ましい。モノマーとして高純度のグリコリドを用いることにより、高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。溶液相解重合法では、(1)グリコール酸オリゴマーと $230\sim 450^\circ\text{C}$ の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高



沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2) 該オリゴマーの融液相の残存率(容積比)が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、(3) 同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4) 生成した2量体環状エステル(すなわち、グリコリド)を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5) 溜出物からグリコリドを回収する。

【0038】高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル等を挙げることができ、該オリゴマーに対して、通常、0.3~50倍量(重量比)の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230~320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1~90.0kPa(1~900mbar)の減圧下に加熱して解重合させることが好ましい。

【0039】〈熱可塑性樹脂材料〉本発明では、延伸ブロー容器の原料として、前記特定のポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を使用する。熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸のニートレジン単独で使用する事ができる。また、熱可塑性樹脂材料としては、ポリグリコール酸に、本発明の目的を阻害しない範囲内において、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した組成物を使用することができる。より具体的には、ポリグリコール酸100重量部に対して、0~100重量部の無機フィラー、0~100重量部の他の熱可塑性樹脂、0~100重量部の可塑剤などを配合した組成物(コンパウンド)を用いることができる。無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、または可塑剤が100重量部超過すると、得られる延伸ブロー容器のバリアー性、引張強度、引張弾性率、耐熱収縮性が不足し、また、熔融加工性が低下するおそれがある。

【0040】無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、炭素、ケイ素、窒化ケイ素、二硫化モリブデン、ガラス、チタン酸カリウム等の粉末、ウイスキー、繊維等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは

2種以上を組み合わせ使用することができる。無機フィラーは、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0~100重量部の割合で使用されるが、バリアー性、機械的強度等を考慮すると、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下の範囲で用いることが望ましい。無機フィラーを配合する場合の下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。

【0041】他の熱可塑性樹脂としては、例えば、乳酸の単独重合体及び共重合体、シュウ酸エチレンの単独重合体及び共重合体、ε-カプロラク톤の単独重合体及び共重合体、ポリこはく酸エステル、ポリヒドロキシブタン酸、ヒドロキシブタン酸-ヒドロキシ吉草酸共重合体、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、でん粉、ポリグルタミン酸エステル、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの熱可塑性樹脂は、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0~100重量部の割合で使用されるが、バリアー性、機械的強度、耐熱性、土中崩壊性などを考慮すると、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下の割合で使用する事が望ましい。他の熱可塑性樹脂を配合する場合の下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。

【0042】可塑剤としては、ジ(メトキシエチル)フタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル；アジピン酸オクチル、セバチン酸オクチル等の脂肪族二塩基酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族三塩基酸エステル；リン酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤；ポリエチレングリコールセバケート、ポリプロピレングリコールラウレート等のポリアルキレングリコールエステル；等が挙げられる。これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。可塑剤は、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0~100重量部の割合で使用されるが、バリアー性、機械的強度、耐熱性などを考慮すると、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下の割合で使用する事が望ましい。可塑剤を配合する場合の下限は、好ましくは0.01重量部、より好ましくは0.05重量部である。



【0043】本発明では、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤を熱可塑性樹脂材料に添加することができる。これら各種添加剤は、それぞれの使用目的に応じて有効量が使用される。組成物は、常法により、ポリグリコール酸と、必要に応じて、無機フィラー、熱可塑性樹脂、可塑剤、各種添加剤などの他の成分の一種以上とを混練押出機に供給し、シリンダー温度 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ （通常、 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ ）で熔融混練し、ストランド状に押出し、冷却、カットしてペレット状にして製造される。

【0044】〈延伸ブロー容器の製造〉本発明の延伸ブロー容器は、前記特定の物性を有するポリグリコール酸のニートレジンまたは該ポリグリコール酸を含有する組成物からなる熱可塑性樹脂材料を、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で成形して、実質的に非晶状態のプリフォームを作製し、該プリフォームを（ポリグリコール酸のガラス転移温度 $T_g + 70^\circ\text{C}$ ）以下の樹脂温度で、縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んで、ブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、さらに必要に応じて、ポリグリコール酸の結晶化温度 $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度で、1秒間～30分間熱固定することにより得ることができる。

【0045】プリフォーム（バリソン）成形時の樹脂温度は、融点 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の範囲である。ポリグリコール酸の $T_m$ は、ホモポリマーの場合は約 $220^\circ\text{C}$ であるが、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、1,3-ジオキサンなどのモノマーと共重合することにより、一般に、それよりも低下する。そこで、プリフォーム成形時の樹脂温度は、通常、 $150 \sim 255^\circ\text{C}$ 、好ましくは $190 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200 \sim 245^\circ\text{C}$ である。樹脂温度が $255^\circ\text{C}$ を超過すると、ポリグリコール酸が熱分解を受けやすくなり、満足なプリフォームを得ることができない。プリフォームは、実質的に非晶状態のプリフォームとして成形される。プリフォームが結晶状態であると、次の延伸工程において、延伸時の張力が大きくなり、延伸が困難となる。実質的に非晶状態のプリフォームは、熔融樹脂を急冷することにより得ることができる。

【0046】延伸ブロー成形の温度条件は、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下である。延伸ブロー時の樹脂温度が $(T_g + 70^\circ\text{C})$ を越える温度では、ポリマーの分子鎖の運動が活発すぎて、延伸ブローしても、直ちに延伸配向状態が緩和して、配向が消滅ないしは大幅に減少してしまうおそれがある。コールドバリソン法の場合は、射出成形または押出成形により得られたバリソンを一旦冷却固化した後、延伸ブロー成形時に、樹脂温度が $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の範囲になるように再加熱する。ホットバリソン法の場合には、射出成形または押出成形により得られ

たバリソンを冷却するが、樹脂が固化しない状態の間に延伸ブロー成形する。すなわち、プリフォームがホットバリソンの場合、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の温度でプリフォームを熔融成形した後、 $(T_g - 30^\circ\text{C}) \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の温度に急冷し、樹脂が固化しない間に延伸ブロー成形する。熔融成形したプリフォームを急冷して $T_g$ 未満の温度に過冷却しても、樹脂が固化しない間に直ちに延伸ブロー成形すれば、延伸ブロー容器を製造することが可能である。ポリグリコール酸の $T_g$ は、ホモポリマーの場合は約 $38^\circ\text{C}$ であるが、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレングリコール、1,3-ジオキサンなどのモノマーと共重合することにより、その値が変動する。そこで、延伸ブロー成形時の樹脂温度は、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下であるが、好ましくは $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $35 \sim 90^\circ\text{C}$ である。

【0047】プリフォームは、縦方向に1倍超過10倍以下に延伸するが、有底バリソンの場合には、通常、延伸ロッドを用いて延伸する。中空パイプ状バリソンの場合には、両端をホルダーで保持して長さ方向（縦方向）に延伸する。縦方向の延伸倍率は、好ましくは1.5～5倍程度である。ブロー比は、通常1.5～10、好ましくは1.8～9、より好ましくは2.0～8である。ブロー比が1.5未満では、分子鎖の配向が不充分となり、結晶化度が不足し、有害な粗大球晶の生成を招来して、充分な引張強度を発現できなくなり、バリエー性、耐熱性、透明性も不充分となるおそれがある。ここで、ブロー比とは、ブロー成形において、容器に成形されるバリソンの直径に対する容器の直径（最大直径）の比をいう。空気を吹き込んでブローする工程は、縦方向への延伸と同時に、あるいは縦方向への延伸の後に（逐次に）行う。

【0048】延伸ブロー成形の最終工程で、必要に応じて、 $T_{c1} \sim (T_m + 10^\circ\text{C})$ の温度（通常、 $70 \sim 240^\circ\text{C}$ ）で、1秒間～30分間（通常、2秒間～10分間）熱固定する。延伸ブロー成形により、胴部側壁が十分に延伸配向されたハイバリエー性、高弾性・高強度、耐熱性の延伸ブロー容器を得ることができる。これに対して、従来の延伸配向を伴わない通常の押出ブロー成形法（例えば、特開平6-278785号公報）や射出ブロー成形法では、中空容器の成形時に胴部側壁の延伸配向が殆ど起こらないか、不十分にしか起こらないので、得られる中空容器は、バリエー性、機械的特性、耐熱性が不満足なものとなる。

【0049】本発明で採用できる延伸ブロー成形法には、より詳細には、以下のような各種の方法がある。

#### （1）射出・延伸ブロー2段法

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、射出成形機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で金型内に射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却固化して $T_g$ 未満の樹脂温度を有するコールドバリソンから

なるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0050】(2) 射出・延伸ブロー1段法

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、射出成形機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で金型内に射出成形して有底バリソンを作製した後、冷却するが $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度を有する固化していないホットバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームをブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。この方法では、プリフォームが射出成形の余熱を維持した状態で、ブロー成型工程に移る。ホットバリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0051】(3) 押出・延伸ブロー2段法(その1)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $T_g$ 未満の温度に冷却固化し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に1倍超過10倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0052】(4) 押出・延伸ブロー2段法(その2)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $T_g$ 未満の温度に冷却固化し、一定長に切断してコールドバリソンからなるプリフォームとし、次いで、該プリフォームを $T_g \sim (T_g + 70^\circ\text{C})$ の樹脂温度に再加熱した後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。

【0053】(5) 押出・延伸ブロー1段法(その1)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットバリソンからなるプリフォームとした後、その両端をホルダーで保持して長さ方向に1倍超

過10倍以下に延伸し、次いで、片端をピンチオフして有底とした後、ブロー成形用金型内に移動し、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。ホットバリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0054】(6) 押出・延伸ブロー1段法(その2)

前記ポリグリコール酸を含有する熱可塑性樹脂材料を、バリソン用ダイを装着した押出機に供給し、 $T_m \sim 255^\circ\text{C}$ の樹脂温度で押出成形して中空パイプを作製した後、 $(T_g + 70^\circ\text{C})$ 以下の樹脂温度に冷却し、一定長に切断してホットバリソンからなるプリフォームとした後、その片端をピンチオフして有底とし、次いで、ブロー成形用金型内に移動し、延伸ロッドにより縦方向に1倍超過10倍以下に延伸すると共に、同時または逐次に、空気を吹き込んでブロー比1.5～10の中空容器にブロー成形し、必要に応じて熱固定する。ホットバリソンの温度調整工程を付加してもよい。

【0055】〈容器の形状等〉本発明によれば、内容積が25ml以上の延伸ブロー容器を得ることができるが、内容積は、使用目的に応じて適宜決定することができる。延伸ブロー成形時に、通常、口部及び底部の成形を行う延伸ブロー容器は、独立して直立できるように、底部にフラット部を有する形状とすることが好ましい。しかし、丸底のような底部にフラット部を有しないものでも、環状帯(一種のはかま)を付設することにより、直立させることができる。

【0056】用途

本発明の延伸ブロー容器は、ハイバリエー性、高弾性率・高強度、耐熱性、透明性の特徴を活かして、各種の用途に使用することができる。ハイバリエー性を活かした用途としては、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、食用油、果汁、酒類などの容器が挙げられる。高弾性・高強度を活かした用途としては、例えば、飲料水、洗剤、化粧品などの容器が挙げられる。耐熱性を活かした用途としては、例えば、高温滅菌を要する調味料容器、哺乳びんを挙げることができる。

【0057】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

物性測定法

(1) 熔融粘度 $\eta^*$

ポリマーの分子量の指標として、熔融粘度 $\eta^*$ を測定した。試料として、各ポリマーの厚み約0.2mmの非晶シートを約150℃で5分間加熱して結晶化させたものを用い、 $D=0.5\text{mm}$ 、 $L=5\text{mm}$ のノズル装着キャピログラフ(東洋精機(株)製)を用いて、温度( $T_m + 20^\circ\text{C}$ )、剪断速度100/秒で測定した。

(2) 熱的性質

試料として、各ポリマーの厚み約0.2mmの非晶シートを用い、示差走査熱量計(DSC; Mettler社



製TC-10A型)を用い、窒素ガス気流下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で $250^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、結晶化温度( $T_{c1}$ )、融点( $T_m$ )、及び熔融エンタルピー( $\Delta H_m$ )を測定した。次いで、 $250^{\circ}\text{C}$ から $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度での降温過程で、熔融結晶化温度 $T_{mc}$ 及び熔融結晶化エンタルピー $\Delta H_{mc}$ を測定した。ただし、ガラス転移温度( $T_g$ )は、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した。

#### 【0058】(3) 無配向結晶化物の密度

試料として、各ポリマーの厚み約 $0.2\text{mm}$ の非晶シートを $150^{\circ}\text{C}$ で5分間熱固定したものを用いて、JIS R-7222(n-ブタノールを用いたピクノメータ法)に準拠して測定した。

#### (4) 引張弾性率

テンシロン(Toyo Baldwin社製)を用い、幅 $10\text{mm}$ の短冊形試料片を、試料長が $30\text{mm}$ になるようにクランプではさみ、 $23^{\circ}\text{C}$ 、引張速度 $10\text{mm}/\text{分}$ で測定した。試料片は、ブロー容器の胴部側壁から切り取り、円周方向(横方向)の引張弾性率を測定した。

#### (5) 引張強度

引張速度を $100\text{mm}/\text{分}$ に変更した点を除く外、引張弾性率と同様にして測定した。

#### 【0059】(6) 熱収縮率

ブロー容器の胴部側壁から切り取った幅 $10\text{mm}$ の短冊形試料片の片端をクリップではさみ、自由試料長が $50\text{mm}$ になるように切りそろえ、 $130^{\circ}\text{C}$ の空気循環式ギヤーオープン中に10分間懸下して加熱した後、試料を取り出し、試料長を測定して収縮率を求めた。

#### (7) 酸素透過度

ブロー容器の胴部側壁から切り取った試料について、GLサイエンス社製の両端加温式透過試験機を用い、JIS K-7126に準拠して $23^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ の条件で酸素透過度を測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算した。

#### (8) 炭酸ガス透過度

ブロー容器の胴部側壁から切り取った試料について、酸素透過度と同じ測定機を用い、 $23^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ で炭酸ガス透過度を測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算した。

#### 【0060】(9) 透湿度

ブロー容器の胴部側壁から切り取った試料について、MODERN CONTROL社製PERMATRON-W3/30を用い、JIS Z-0208に準拠して、 $40^{\circ}\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$ で透湿度を測定し、厚み $50\mu\text{m}$ に換算した。

#### (10) 落下試験

ブロー容器に水 $70\text{ml}$ を充填し、 $25^{\circ}\text{C}$ で高さ $1.5\text{m}$ の位置からコンクリート床上に落下させ、破壊の有無を調べた。

#### (11) 土中崩壊性

ブロー容器の胴部側壁から切り取った約 $3\text{cm}$ の短冊状の試料片を、畑地の土壌中の深さ約 $10\text{cm}$ のところに埋設し、半月毎に掘り出して形状を観察した。形状がく

ずれ始める時期を観察し、24カ月以内に崩壊を始めた場合を土中崩壊性ありと評価した。

#### 【0061】[合成例1] モノマーの合成

$10\text{リットル}$ オートクレーブに、グリコール酸〔和光純薬(株)製〕 $5\text{kg}$ を仕込み、攪拌しながら、 $170^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ まで約2時間かけて昇温加熱し、生成水を溜出させながら、縮合させた。次いで、 $19\text{kPa}$ ( $190\text{mbar}$ )に減圧し2時間保持して、低沸分を溜出させ、グリコール酸オリゴマーを調製した。オリゴマーの融点 $T_m$ は、 $205^{\circ}\text{C}$ であった。グリコール酸オリゴマー $1.2\text{kg}$ を $10\text{リットル}$ のフラスコに仕込み、溶媒としてベンジルブチルフタレート $5\text{kg}$ 〔純正化学(株)製〕及び可溶化剤としてポリプロピレングリコール〔純正化学(株)製、#400〕 $150\text{g}$ を加え、窒素ガス雰囲気中、 $5\text{kPa}$ ( $50\text{mbar}$ )の減圧下、 $268^{\circ}\text{C}$ に加熱し、当該オリゴマーの「溶液相解重合」を行い、生成したグリコリドをベンジルブチルフタレートと共溜出させた。得られた共溜出物に約2倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをベンジルブチルフタレートから析出させ、分別した。これを、酢酸エチルを用いて再結晶し、室温で約 $1\text{kPa}$ で2晩減圧乾燥した。約78%の収率でグリコリドを得た。

【0062】[ポリマー調製例1] 合成例1で得たグリコリド $200\text{g}$ をPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒として $\text{SnCl}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ を $0.04\text{g}$ 添加し、窒素ガスを吹き込みながら $172^{\circ}\text{C}$ に2時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーからポリグリコール酸〔ポリマー(P-1)〕を取出した。得られた塊状ポリマーを約 $3\text{mm}$ 以下の細粒に粉碎し、約 $150^{\circ}\text{C}$ 、約 $0.1\text{kPa}$ で、1晩減圧乾燥して、残モノマーを除去した。同じ方法を繰り返して、必要量のポリマー(P-1)を調製した。

【0063】[ポリマー調製例2] グリコリド $200\text{g}$ に代えて、グリコリド $196\text{g}$ とL-(-)ラクチド〔東京化成(株)製〕 $4\text{g}$ との混合物を用いたこと以外は、ポリマー調製例1と同様にして重合と後処理を行い、グリコール酸-乳酸共重合体〔ポリマー(P-2)〕を得た。同じ方法を繰り返して、必要量のポリマー(P-2)を調製した。

【0064】[ポリマー調製例3] L-(-)ラクチド〔東京化成(株)製〕をエタノールで再結晶して、精製した。精製したL-(-)ラクチド $198\text{g}$ をPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒としてオクタン酸錫を $0.048\text{g}$ 添加し、窒素ガスを吹き込みながら $130^{\circ}\text{C}$ 15時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーから取り出した塊状ポリマーを約 $3\text{mm}$ 以下の細粒に粉碎し、約 $100^{\circ}\text{C}$ 、約 $1\text{kPa}$ で一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去してポ



リラクチド〔ポリマー（P-C1）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-C1）を調製した。

【0065】〔ポリマー調製例4〕再結晶L-（-）-ラクチド35.72g（0.248モル）及びグリコリド162.4g（1.4モル）をPFA製シリンダーに仕込み、ビス-2-メトキシエチルフタレート17.0ml、0.33モル濃度のオクタン酸錫のトルエン溶液0.20ml、グリコール酸0.0626gを加え、0.1mmHgの高真空でトルエンを除去し、窒素置換を2回してから、攪拌しながら180℃、40分間加熱し、さらに加熱を4時間20分続けて重合を行った。得られた重合物を約3mm以下の細粒に粉碎し、約25℃、約0.1kPaで48時間真空乾燥して、グリコール酸/乳酸共重合体〔ポリマー（P-C2）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-C2）を調製した。このポリマー（P-C2）は、市販の合成吸収性組織代用人工繊維布（登録商標VICRYL ME

SH）の再溶融ペレットとほぼ同等物である。

【0066】〔ポリマー調製例5〕再結晶L-（-）-ラクチド100gとグリコリド100gをPFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒としてオクタン酸錫0.048gを添加し、窒素を流しながら130℃に20時間維持して重合した。重合終了後、シリンダーから取り出した塊状ポリマーを約3mm以下の細粒に粉碎し、約50℃、約0.1kPaで一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去して、グリコール酸/乳酸共重合体〔ポリマー（P-C3）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-C3）を調製した。得られたポリマーのガラス転移温度T<sub>g</sub>は約44℃であり、非晶無定形物であった。ポリマー調製例1～5により得られた各ポリマーの物性を表1に示す。

【0067】

【表1】

		ポリマー調製例				
		1	2	3	4	5
モノマー組成(*1) (wt/wt)		GA	GA/LA = 98/2	LA	GA/LA = 82/18	GA/LA = 50/50
ポリマーコード		P-1	P-2	P-C1	P-C2	P-C3
$\eta^*$ (Pa·s)		4200	3800	3200	300	2000
熱的性質	T <sub>g</sub> (°C)	38	38	52	40	44
	T <sub>c1</sub> (°C)	84	83	108	115	—
	T <sub>m</sub> (°C)	220	219	175	198	—
	$\Delta H_m$ (J/g)	72	70	52	50	—
	T <sub>mc</sub> (°C)	185	155	100	—	—
	$\Delta H_{mc}$ (J/g)	75	60	5	0	—
結晶化物密度 (g/cm <sup>3</sup> )		1.58	1.58	1.26	1.51	—
備 考		本発明例	本発明例	$\Delta H_{mc}$ <10J/g 密度 <1.50g/cm <sup>3</sup>	$\eta^*$ <500	非晶 無定形

(\*1) GA=グリコリド、LA=L-ラクチド。

【0068】〔実施例1〕ポリマー（P-1）を3mmφのノズルを装着した小型二軸混練押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230～240℃でストランド状に押出し、空冷してカットし、ペレット（No. 1）を得た。このペレット（No. 1）を射出成形機に供給し、樹脂温度約235℃で有底パリソン金型（温度約10℃）内に射出（注入）し、固化させて取り出し、コールドパリソンからなるプリフォーム（厚み約1.6mm、外径約1.6cm、長さ約5cm、底部球面状）を予備成形した。得られたコールドプリフォームを約45℃に予熱して軟化させ、延伸ロッドを挿入して縦方向に約2.25倍延伸配向させ、同時に、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部

長さ約1cm、平底中央凹型のボトルの2つ割り金型ではさみ、高圧ガスによりブロー比約2.8でブローして、円周方向（横方向）に延伸配向させてボトルを成形し、さらに高圧ガスを吹き込んでボトルを150℃、10秒間熱固定させ、金型から取り出して、延伸ブロー容器を成形した。得られた延伸ブロー容器は、透明であった。

【0069】〔実施例2〕ポリマー（P-1）に替えて、ポリマー（P-2）100重量部に可塑剤としてジメトキシエチルフタレート（DMEP）1重量部を配合した組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ペレット（No. 2）を調製した。ペレット（No. 2）を用い、実施例1と同様にして、延伸ブロー容器を成形した。得られた延伸ブロー容器は、透明であっ

た。

【0070】〔実施例3〕実施例1で調製したペレット（No. 1）を射出成形機に供給し、235℃の樹脂温度で有底ポリソン金型（温度約30℃）に注入し、固化する前に取り出して、ホットポリソンからなるプリフォーム（厚み約1.6mm、外径約1.6cm、長さ約5cm、底部球面状）を予備成形した。直ちに、そのホットプリフォームに延伸ロッドを挿入して、縦方向に約2.25倍延伸配向させ、同時に、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部長さ約1cm、平底中央凹型）のボトルの2つ割り金型ではさみ、高圧ガスによりブロー比約2.8でブローして円周方向に延伸配向させてボトルに成形し、さらに高圧ガスを吹き込んで、ボトルを約150℃、10秒間熱固定させ、金型から取り出し、延伸ブロー容器を成形した。この延伸ブロー容器は、透明であった。

【0071】〔実施例4〕ペレット（No. 1）に替えて、実施例2で調製したペレット（No. 2）を用いたこと以外は、実施例3と同様にして延伸ブロー容器を作製した。得られた延伸ブロー容器は、透明であった。

【0072】〔比較例1〕実施例1で調製したペレット（No. 1）を、外径1.6cm、クリアランス0.7mmのポリソン用ダイを装着した縦型押出機に供給し、約235℃の樹脂温度で熔融ポリソンを押し出し、樹脂温度を約160℃以上に維持しながら、ポリソンを、胴部外径約4.5cm、胴部長さ約9cm、首部外径約1.6cm、首部長さ約1cm、平底中央凹型のボトルの2つ割金型（倒置）ではさみ、平底部をピンチオフし、同時に首部から高圧ガスを吹き込んでボトルに成形し、金型を開いてボトルを取り出し、冷却して、胴部側壁が実質的に無配向のボトルを成形した。得られたボトルは、冷却する際に失透して不透明になった。

【0073】〔比較例2〕ペレット（No. 1）に替えて、実施例2で調製したペレット（No. 2）を用い、

かつ、ブロー成形温度を150℃としたこと以外は、比較例1と同様にして押出ブロー容器を作製した。得られたボトルは、冷却する際に失透して不透明になった。

【0074】〔比較例3〕ポリマー調製例3で得たポリマー（P-C1）を用いて、押出時の樹脂温度を約190℃とした点を除き、実施例1と同様にしてペレット（No. C1）を調製した。このペレット（No. C1）を用いて、有底ポリソン金型へ注入時の樹脂温度を約190℃、延伸ブロー温度を約60℃とした点を除き、実施例1と同様にして延伸ブロー容器を得た。得られた延伸ブロー容器は、透明であった。

【0075】〔比較例4〕ポリマー（P-1）に替えて、ポリマー調製例4で得たポリマー（P-C2）を用いてペレット（No. C2）を作製し、このペレット（No. C2）を用いた点を除く外、比較例1と同様にして押出ブロー成形を試みたが、ポリマー（P-C2）の熔融粘度 $\eta^*$ が約300Pa・sと押出ブロー成形をするにはあまりにも低すぎるため、ドロダウニングが激しく、中止せざるを得なかった。

【0076】〔比較例5〕ポリマー調製例5で得たポリマー（P-C3）を用いて、押出時の樹脂温度を約200℃とした点を除き、実施例1と同様にしてペレット（No. C3）を調製した。このペレット（No. C3）を用いて、有底ポリソン金型へ注入時の樹脂温度を約200℃、ホットプリフォームの温度を約70℃に設定した点を除く外、実施例1と同様にして延伸ブロー容器を作製した。しかし、グリコール酸/乳酸（重量比50:50）共重合体から得られた延伸ブロー容器は、耐熱性、ガスバリアー、及び落下強度に劣るものであった。これらの実施例及び比較例の結果を表2に一括して示す。

【0077】

【表2】

組成物	ポリマー	コード	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
			P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2	P-1	P-2
添加剤	種 類	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP	-	DMEP
フロ-成形法	フロ-比 (倍) 横方向	縦方向	延伸A	延伸A	延伸A	延伸B	延伸B	延伸B	延伸B	延伸B	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A	延伸A
			約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8	約2.8
成形条件	延伸倍率 (倍)	縦方向	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25	約2.25
			45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
成形温度 (°C)	引張強度 (MPa)	引張弾性率 (GPa)	350	310	270	250	270	250	270	250	160	150	90	90	60	150	90	90	70	70
			4.7	4.7	4.1	4.0	4.1	4.0	4.1	4.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0	2.1	2.0
O <sub>2</sub> 透過度 80%RH, 23°C (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	CO <sub>2</sub> 透過度 80%RH, 23°C (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	透過度 90%RH, 40°C (g/m <sup>2</sup> ·day)	0.3	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	1.2	1.5	6.0	6.0	700	1.5	6.0	10.0	2000	> 10000
			1.6	2.0	2.1	3.0	2.1	3.0	3.6	3.6	9.0	10.0	3500	3500	200	10.0	200	部分溶出	部分溶出	部分溶出
熱収縮率 (%)	落下試験 破壊	土中崩壊性	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4	4	4	4	25	4	4	4	4	4
			無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	破壊	破壊	破壊	破壊	一部破壊	破壊	破壊	破壊	破壊	破壊
備 考			有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
											配向不足	配向不足	配向不足	配向不足	配向不足	配向不足	配向不足	配向不足	配向不足	配向不足

【0078】(脚注)

延伸A：射出・延伸ブロー2段法(コールドパリソン法)

延伸B：射出・延伸ブロー1段法(ホットパリソン法)

押出：押出ブロー成形法

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、土壌分解性であると共に、高度の酸素及び炭酸ガスバリアー性を有し、機械的強度、耐熱性、耐湿性に優れた延伸ブロー容器が提供さ

れる。本発明の延伸ブロー容器は、従来よりプラスチック廃棄物の中で問題となっているPETボトルなどのプラスチック中空容器に充分代替し得る物性を有するものであり、しかも比較的安価に提供される。本発明の延伸ブロー容器は、これらの優れた特性を活かして、例えば、炭酸飲料水、清涼飲料水、食用油、果汁、酒類などの容器、飲料水、洗剤、化粧品などの容器、高温滅菌を要する調味料容器、哺乳びんなど広範な分野で使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 22:00



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**